

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 9 月 2 日 (02.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/074937 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G03F 7/11, 7/039, H01L 21/027

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001956

(22) 国際出願日: 2004 年 2 月 20 日 (20.02.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-043394 2003 年 2 月 20 日 (20.02.2003) JP  
特願2003-132288 2003 年 5 月 9 日 (09.05.2003) JP  
特願2003-195409 2003 年 7 月 10 日 (10.07.2003) JP  
特願2003-205001 2003 年 7 月 31 日 (31.07.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平山 拓 (HIRAYAMA, Taku) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 高須 亮一 (TAKASU, Ryoichi) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤 充 (SATO, Mitsuru) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 脇屋 和正 (WAKIYA, Kazumasa) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 吉田 正昭 (YOSHIDA, Masaaki) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川

崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 田村 弘毅 (TAMURA, Koki) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 酒井 宏明 (SAKAI, Hiroaki); 〒1000013 東京都千代田区麹町三丁目 2 番 6 号 東京倶楽部ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: IMMERSION EXPOSURE PROCESS-USE RESIST PROTECTION FILM FORMING MATERIAL, COMPOSITE FILM, AND RESIST PATTERN FORMING METHOD

(54) 発明の名称: 液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料、複合膜、およびレジストパターン形成方法

(57) Abstract: An immersion exposure process-use resist protection film forming material formed on a resist film, the material having characteristics of being transparent to an exposure light, having practically no miscibility with an immersion exposure-use liquid and causing no mixing with the resist film; a protection film formed by this material; a composite film having the resist film; and a resist pattern forming method using them. These can prevent the degeneration of a resist film during immersion exposing and the degeneration of a liquid being used at the same time, and can form a high-resolution resist pattern using immersion exposing.

(57) 要約: レジスト膜上に設けられる、液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料であって、露光光に対して透明で、液浸露光用の液体に対して実質的な相溶性を持たず、かつ前記レジスト膜との間でミキシングを生じない特性を有する材料、当該材料により形成された保護膜及びレジスト膜を有する複合膜、及びこれらを用いたレジストパターン形成方法が提供され、これらにより、液浸露光中のレジスト膜の変質および使用液体の変質を同時に防止し、液浸露光を用いた高解像性レジストパターンの形成を可能とする。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/074937 A1

## 明 細 書

液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料、複合膜、  
およびレジストパターン形成方法

5

## 技術分野

本発明は、液浸露光 (Liquid Immersion Lithography) プロセスに、中でも、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達する経路の少なくとも前記レジスト膜上に空気より屈折率が高くかつ前記レジスト膜よりも屈折率が低い所定厚さの液体を介在させた状態で前記レジスト膜を露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる構成の液浸露光プロセスに用いて好適なレジスト保護膜形成用材料、該保護膜形成材料による保護膜を有するレジスト膜、および前記保護膜を用いたレジストパターン形成方法に関するものである。

## 15 背景技術

半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイスにおける微細構造の製造には、リソグラフィー法が多用されているが、デバイス構造の微細化に伴って、リソグラフィー工程におけるレジストパターンの微細化が要求されている。

現在では、リソグラフィー法により、例えば、最先端の領域では、線幅が 90 nm 程度の微細なレジストパターンを形成することが可能となっているが、今後はさらに微細なパターン形成が要求される。

このような 90 nm より微細なパターン形成を達成させるためには、露光装置とそれに対応するレジストの開発が第 1 のポイントとなる。露光装置においては、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、EUV (極端紫外光)、電子線、X線、軟X線等の光源波  
25 長の短波長化やレンズの開口数 (NA) の増大等が開発ポイントとしては一般的である。

しかしながら、光源波長の短波長化は高額な新たな露光装置が必要となるし、また、高NA化では、解像度と焦点深度幅がトレードオフの関係にあるため、解像度を上げて焦点深度幅が低下するという問題がある。

最近、このような問題を解決可能とするリソグラフィー技術として、液浸露光  
5 (リキッドイマージョンリソグラフィー)法という方法が報告されている(例えば  
文献1(J. Vac. Sci. Technol. B(1999)17(6), p3306-3309), 文献2(J. Vac. Sci. Technol.  
B(2001)19(6), p2353-2356), 文献3(Proceedings of SPIE Vol. 4691(2002), p459-  
465))。この方法は、露光時に、レンズと基板上のレジスト膜との間の少なくとも  
10 も前記レジスト膜上に所定厚さの純水またはフッ素系不活性液体等の液状屈折率  
媒体(屈折率液体、浸漬液)を介在させるというものである。この方法では、従来  
は空気や窒素等の不活性ガスであった露光光路空間を屈折率(n)のより大きい液  
体、例えば純水等で置換することにより、同じ露光波長の光源を用いてもより短  
波長の光源を用いた場合や高NAレンズを用いた場合と同様に、高解像性が達成  
されると同時に焦点深度幅の低下もない。

15 このような液浸露光を用いれば、現存の装置に実装されているレンズを用いて、  
低コストで、より高解像性に優れ、かつ焦点深度にも優れるレジストパターンの  
形成を実現できるため、大変注目されている。

しかしながら、上述のような液浸露光プロセスにおいては、露光時にレジスト  
膜が直接に屈折率液体(浸漬液)に接触するので、レジスト膜は液体による侵襲  
20 を受けることになる。したがって、従来使用されてきたレジスト組成物をそのま  
ま適用可能か否かを検証する必要がある。

現在慣用のレジスト組成物は、露光光に対する透明性を有することという最重  
要必須特性から可能な樹脂が既に広範に検討されて確立された組成物である。本  
発明者等は、このような現在提案されているレジスト組成物のうち、そのままの  
25 組成で、あるいは組成を若干調整をすることによって、液浸露光に適する特性を  
持つレジスト組成物が得られないかを実験検討した。その結果、実用上、期待の  
できるレジスト組成物が存在することが判明した。その一方で、液浸露光では、  
液による変質が生じて十分なパターン解像性が得られないレジスト組成物でも、

通常の空気層を介した露光によるリソグラフィーでは微細かつ高い解像性を示すものが多く存在することも確認された。このようなレジスト組成物は、多くの開発資源を費やして確立された組成物であり、露光光に対する透明性、現像性、保存安定性等の様々なレジスト特性に優れた組成物であり、かかるレジスト組成物  
5 には浸漬液に対する耐性のみが劣るというものが、多数存在する。このような液浸露光に適さないが、空気層でのリソグラフィーでは高い解像性を示す組成物のいくつかの例は、後述の本発明の比較例において示すこととする。

なお、前述の液浸露光に適するレジスト膜を用いた場合であっても、液浸露光を行った場合、空気層を介した露光に比べて、幾分品質および良品収率が落ちる  
10 ことも確認されている。

なお、前述の従来のレジスト膜の液浸露光適性は、次のような液浸露光方法に対する分析を踏まえて、評価したものである。

すなわち、液浸露光によるレジストパターン形成性能を評価するには、(i) 液浸露光法による光学系の性能、(ii) 浸漬液に対するレジスト膜からの影響、  
15 (iii) 浸漬液によるレジスト膜の変質、の3点が確認できれば、必要十分であると、判断される。

(i) の光学系の性能については、例えば、表面耐水性の写真用の感光板を水中に沈めて、その表面にパターン光を照射する場合を想定すれば明らかなように、水面と、水と感光板表面との界面とにおいて反射等の光伝搬損失がなければ、後  
20 は問題が生じないことは、原理上、疑いがない。この場合の光伝搬損失は、露光光の入射角度の適正化により容易に解決できる。したがって、露光対象であるものがレジスト膜であろうと、写真用の感光版であろうと、あるいは結像スクリーンであろうと、それらが浸漬液に対して不活性であるならば、すなわち、浸漬液から影響も受けず、浸漬液に影響も与えないものであるならば、光学系の性能に  
25 は、なんら変化は生じないと考え得る。したがって、この点については、新たに確認実験するには及ばない。

(ii) の浸漬液に対するレジスト膜からの影響は、具体的には、レジスト膜の成分が液中に溶け出し、液の屈折率を変化させることである。液の屈折率が変化すれば、パターン露光の光学的解像性は、変化を受けるのは、実験するまでもなく、理論から確実である。この点については、単に、レジスト膜を液に浸漬した場合、成分が溶け出して、浸漬液の組成が変化していること、もしくは屈折率が変化していることを確認できれば、十分であり、実際にパターン光を照射し、現像して解像度を確認するまでもない。

これと逆に、液中のレジスト膜にパターン光を照射し、現像して解像性を確認した場合には、解像性の良否は確認可能でも、浸漬液の変質による解像性への影響なのか、レジスト材の変質による解像性の影響なのか、あるいは両方なのかが、区別できなくなる。

(iii) の浸漬液によるレジスト膜の変質によって解像性が劣化する点については、「露光後に浸漬液のシャワーをレジスト膜にかける処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験で十分である。しかも、この評価方法では、レジスト膜に液体を直に振りかけることになり、液浸条件としては、より過酷となる。かかる点についても、完全浸漬状態で露光を行う試験の場合には、浸漬液の変質による影響なのか、レジスト組成物の浸漬液による変質が原因なのか、あるいは双方の影響により、解像性が変化したのかが判然としない。

前記現象 (ii) と (iii) とは、表裏一体の現象であり、レジスト膜の液による変質程度を確認することによって、把握できる。

このような分析に基づき、前述の現在提案されているレジスト膜の液浸露光適性を、「露光後に浸漬液のシャワーをレジスト膜にかける処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験により、確認した。なお、露光のパターン光をプリズムによる干渉光をもって代用させて、試料を液浸状態に置き、露光させる構成の「2光束干渉露光法」を用いて、実際の製造工程をシミュレートした評価も可能である。

上述のように、液浸露光に適するレジスト膜を新たに製造するには、多くの開発資源を必要とすることが確実である反面、現在提案されているレジスト組成物のうちには、そのままの組成で、あるいは組成に若干の調整をすることによって、品質上幾分か劣化は生じるものの、液浸露光に適する特性を持つレジスト組成物が存在すること、その一方で、液浸露光では、浸漬液による変質が生じて十分なパターン解像性が得られないレジスト膜でも、通常の空気層を介した露光によるリソグラフィでは微細かつ高い解像性を示すものが多く存在することも確認された。

#### 10 発明の開示

本発明は、かかる従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、多くの開発資源を費やして確立した従来のレジスト組成物から得られるレジスト膜を液浸露光にも準用できる技術を提供することを課題とするものであり、具体的には、従来のレジスト膜の表面に特定の保護膜を一時的に形成することによって、液浸露光中のレジスト膜の変質および使用液体の変質を同時に防止し、液浸露光を用いた高解像性レジストパターンの形成を可能とすることを課題とするものである。

前記課題を解決するために、本発明に係る液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料は、レジスト膜上に設けられる、液浸露光プロセス用レジスト保護膜を形成するための材料であって、露光光に対して透明で、液浸露光用の液体に対して実質的な相溶性を持たず、かつ前記レジスト膜との間でミキシングを生じない特性を有することを特徴とする。

また、本発明に係る液浸露光プロセス用複合膜は、保護膜及びレジスト膜を有し、前記保護膜が、露光光に対して透明で、液浸露光用の液体に対して実質的な相溶性を持たず、かつ該レジスト膜との間でミキシングを生じない特性を有し、かつ該レジスト膜の表面に形成されていることを特徴とする。

さらに、本発明に係るレジストパターン形成方法は、液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、基板上にフォトリソレジスト膜を形成し、前

記レジスト膜の上に、露光光に対して透明で、液浸露光用の液体に対して実質的な相溶性を持たず、かつ前記レジスト膜との間でミキシングを生じない特性を有する保護膜を形成し、前記レジスト膜と保護膜とが積層された前記基板の少なくとも前記保護膜上に直接所定厚みの前記液浸露光用液体を配置し、前記液浸露光用液体および前記保護膜を介して所定のパターン光を前記レジスト膜に照射し、必要に応じて加熱処理を行い、前記照射後のレジスト膜から前記保護膜を除去し、前記保護膜を除去したレジスト膜を現像し、レジストパターンを得ることを含むことを特徴とする。

なお、前記構成において、液浸露光プロセスは、中でも、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気より屈折率が大きくかつ前記レジスト膜よりも屈折率が小さい所定厚さの前記液浸露光用液体を介在させた状態で、露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる構成のものが好適である。

#### 15 発明の実施の形態

前記構成の本発明において、液浸露光用液体としては、実質的に純水もしくは脱イオン水からなる水、あるいはフッ素系不活性液体を好適に使用することができるが、コスト性、後処理の容易性などから考慮して、水がより好適である。

本発明において使用可能なレジスト膜は、従来慣用のレジスト組成物を用いて得られたあらゆるレジスト膜が使用可能であり、特に限定して用いる必要はない。この点が本発明の最大の特徴でもある。

また、本発明の保護膜として必須の特性は、前述のように、露光光に対して透明で、屈折率液体に対して実質的な相溶性を持たず、かつレジスト膜との間でミキシングを生じないことであり、さらにはレジスト膜への密着性がよく、かつ剥離性が良いことであり、そのような特性を具備する保護膜を形成可能な保護膜材料としては、フッ素系樹脂をフッ素系溶剤に溶解してなる組成物を用いる。

上記フッ素系樹脂としては、例えば鎖式パーフルオロアルキルポリエーテル、環式パーフルオロアルキルポリエーテル、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルコキシエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などを用いることができる。

そして、実用的には、市販品の中で、鎖式パーフルオロアルキルポリエーテルであるデムナムS-20、デムナムS-65、デムナムS-100、デムナムS-200（以上、ダイキン工業社製）、環式パーフルオロアルキルポリエーテルであるサイトップシリーズ（旭硝子社製）、テフロン（R）-AF1600、テフロン（R）-AF2400（以上、デュポン社製）などを用いることができる。

上記フッ素系樹脂の中でも、鎖式パーフルオロアルキルポリエーテルと環式パーフルオロアルキルポリエーテルからなる混合樹脂が好適である。

また、上記フッ素系溶剤としては、上記フッ素系樹脂を溶解し得る溶剤であれば良く、特に限定されないが、例えばパーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン等のパーフルオロアルカンまたはパーフルオロシクロアルカン、これらの一部に二重結合の残ったパーフルオロアルケン、さらにはパーフルオロテトラヒドロフラン、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）等のパーフルオロ環状エーテル、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロテトラペンチルアミン、パーフルオロテトラヘキシルアミン等のフッ素系溶剤を用いることができる。

また、これらのフッ素系溶剤と相溶性を有する他の有機溶剤、界面活性剤等も適宜混合して用いることが可能である。

フッ素系樹脂濃度は、膜を形成し得る範囲であれば特に限定されないが、塗布性等を考慮した場合、0.1～30wt%程度とすることが好ましい。

好適な保護膜材料としては、鎖式パーフルオロアルキルポリエーテルと環式パーフルオロアルキルポリエーテルからなる混合樹脂をパーフルオロトリブチルアミンに溶解せしめた構成とすることが好ましい。

前述のように、本発明液浸露光プロセスに用いられるレジスト膜材料としては、慣用のポジ型レジスト、ネガ型ホトレジストを使用することができる。これらの具体例を以下に例示する。

まず、ポジ型ホトレジストに用いられる樹脂成分としては、アクリル系樹脂、  
5 シクロオレフィン系樹脂、シルセスキオキサン系樹脂等が用いられる。

前記アクリル系樹脂としては、例えば、酸解離性溶解抑制基を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（a 1）を有し、この構成単位（a 1）以外の他の（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位をも含めて、  
（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位 80 モル%以上、好ましくは  
10 は 90 モル%（100 モル%が最も好ましい）含む樹脂が好ましい。

また、前記樹脂成分は、解像性、耐ドライエッチング性、そして、微細なパターンの形状を満足するために、前記（a 1）単位以外の複数の異なる機能を有するモノマー単位、例えば、以下の構成単位の組み合わせにより構成される。

すなわち、ラクトン単位を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される  
15 構成単位（以下、（a 2）または（a 2）単位という。）、アルコール性水酸基含有多環式基を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（以下、（a 3）または（a 3）単位という。）、前記（a 1）単位の酸解離性溶解抑制基、前記（a 2）単位のラクトン単位、および前記（a 3）単位のアルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも異なる多環式基を含む構成単位（以下、  
20 （a 4）または（a 4）単位という）などである。

これら（a 2）、（a 3）および／または（a 4）は、要求される特性等によって適宜組み合わせ可能である。好ましくは、（a 1）と（a 2）、（a 3）および（a 4）から選択される少なくとも一つの単位を含有していることにより、解像性およびレジストパターン形状が良好となる。なお、（a 1）～（a 4）単位の内、それぞれについて、異なる単位を複数種を併用してもよい。  
25

そして、メタアクリル酸エステルから誘導される構成単位とアクリル酸エステルから誘導される構成単位は、メタアクリル酸エステルから誘導される構成単位

とアクリル酸エステルから誘導される構成単位のモル数の合計に対して、メタアクリル酸エステルから誘導される構成単位を10～85モル%、好ましくは20～80モル%、アクリル酸エステルから誘導される構成単位を15～90モル%、好ましくは20～80モル%となるように用いると好ましい。

5 ついで、上記(a1)～(a4)単位について詳細に説明する。

(a1)単位は、酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。この(a1)における酸解離性溶解抑制基は、露光前は樹脂成分全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、露光後は発生した酸の作用により解離し、この樹脂成分全体をアルカリ可溶性へ  
10 変化させるものであれば特に限定せずに用いることができる。一般的には、(メタ)アクリル酸のカルボキシ基と、環状または鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基、第3級アルコキシカルボニル基、または鎖状アルコキシアルキル基などが広く知られている。

前記(a1)における酸解離性溶解抑制基として、例えば、脂肪族多環式基を  
15 含有する酸解離性溶解抑制基を好適に用いることができる。

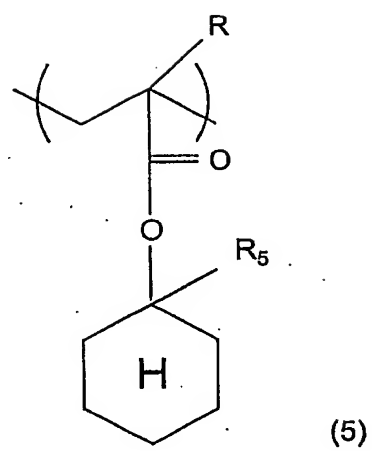
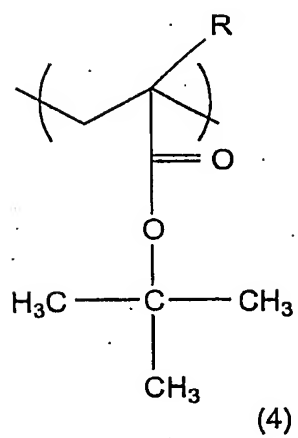
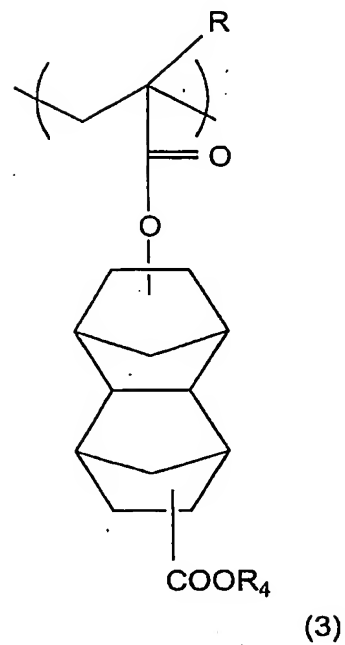
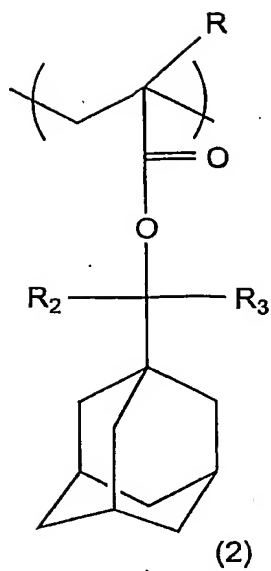
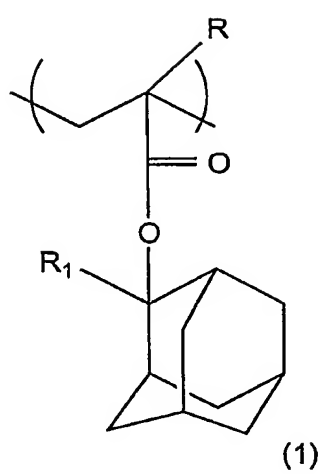
前記多環式基としては、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから1個の水素元素を除いた基などを例示できる。具体的  
20 には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。この様な多環式基は、A r Fレジストにおいて、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。これらの中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロドデカニル基が工業上好ましい。

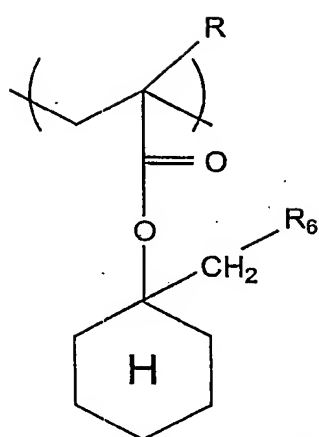
前記(a1)として好適なモノマー単位を下記一般式(1)～(7)に示す。  
25 なお、これら一般式(1)～(7)において、Rは水素原子またはメチル基、R<sub>1</sub>は低級アルキル基、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>はそれぞれ独立して低級アルキル基、R<sub>4</sub>は第

3級アルキル基、 $R_5$ はメチル基、 $R_6$ は低級アルキル基、 $R_7$ は低級アルキル基である。)

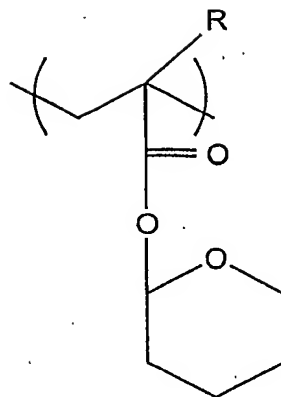
上記 $R_1 \sim R_3$ および $R_6 \sim R_7$ はそれぞれ、炭素数1～5の低級の直鎖または分岐状アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、  
5 n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。工業的にはメチル基またはエチル基が好ましい。

また、 $R_4$ は、tert-ブチル基やtert-アミル基のような第3級アルキル基であり、tert-ブチル基である場合が工業的に好ましい。





(6)



(7)

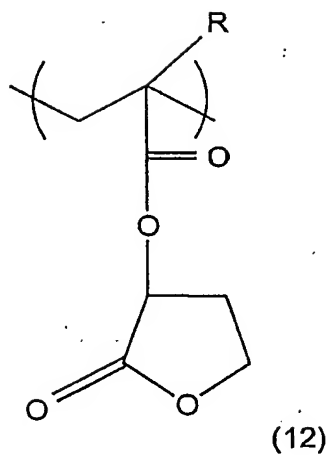
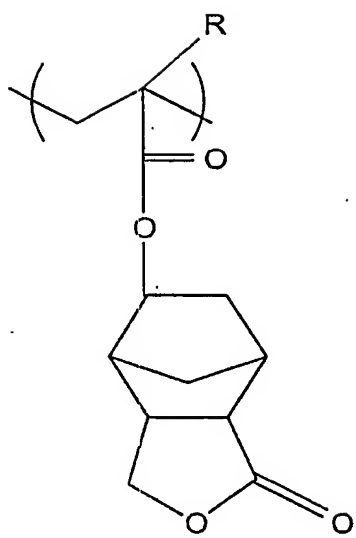
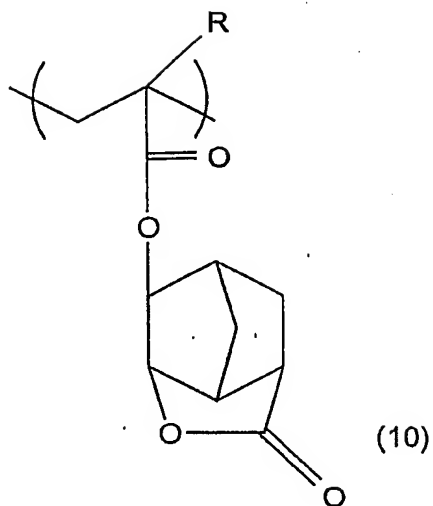
(a 1) 単位として、上記に挙げた中でも、特に、一般式 (1)、(2)、(3) で表される構成単位は、透明性が高く高解像性で対ドライエッチング性に優れるパターンが形成できるため、より好ましい。

- 5 前記 (a 2) 単位は、ラクトン単位を有するので、現像液との親水性を高めるために有効である。

このような (a 2) 単位は、ラクトン単位を有し、樹脂成分の他の構成単位と共重合可能なものであればよい。

- 例えば、単環式のラクトン単位としては、 $\gamma$ -ブチロラクトンから水素原子 1  
 10 つを除いた基などが挙げられる。また、多環式のラクトン単位としては、ラクトン含有ポリシクロアルカンから水素原子を 1 つを除いた基などが挙げられる。

前記 (a 2) として好適なモノマー単位を下記一般式 (10) ~ (12) に示す。これら一般式において、R は水素原子またはメチル基である。



前記一般式(12)に示したような $\alpha$ 炭素にエステル結合を有する(メタ)アクリル酸の $\gamma$ -ブチロラクトンエステル、そして、一般式(10)や(11)のようなノルボルナンラクトンエステルが、特に工業上入手しやすく好ましい。

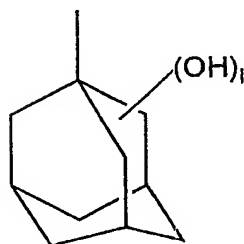
- 5 前記(a3)単位は、アルコール性水酸基含有多環式基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

前記アルコール性水酸基含有多環式基における水酸基は極性基であるため、これを用いることにより樹脂成分全体の現像液との親水性が高まり、露光部におけるアルカリ溶解性が向上する。従って、樹脂成分が (a 3) を有すると、解像性が向上するため好ましい。

- 5       そして、(a 3) における多環式基としては、前記 (a 1) の説明において例示したものと同様の脂肪族多環式基から適宜選択して用いることができる。

前記 (a 3) におけるアルコール性水酸基含有多環式基は特に限定されないが、例えば、水酸基含有アダマンチル基などが好ましく用いられる。

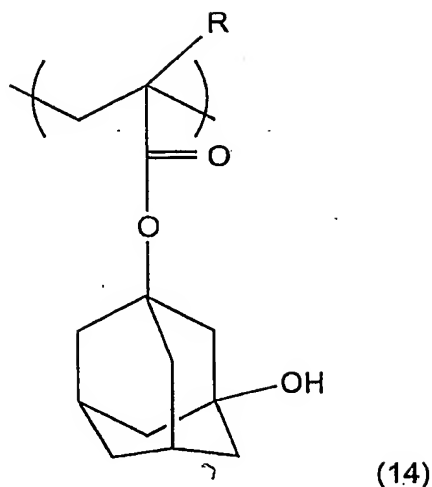
- 10       さらに、この水酸基含有アダマンチル基が、下記一般式 (1 3) で表されるものであると、耐ドライエッチング性を上昇させ、パターン断面形状の垂直性を高める効果を有するため、好ましい。なお、一般式中、1 は 1 ~ 3 の整数である。



(13)

- 15       前記 (a 3) 単位は、上記したようなアルコール性水酸基含有多環式基を有し、かつ樹脂成分の他の構成単位と共重合可能なものであればよい。

具体的には、下記一般式 (1 4) で表される構成単位が好ましい。なお、一般式 (1 4) 中、R は水素原子またはメチル基である。



前記 (a 4) 単位において、「前記酸解離性溶解抑制基、前記ラクトン単位、および前記アルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも異なる」多環式基とは、樹脂成分において、(a 4) 単位の多環式基が、(a 1) 単位の酸解離性溶解抑制基、(a 2) 単位のラクトン単位、および (a 3) 単位のアルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも重複しない多環式基、という意味であり、(a 4) が、樹脂成分を構成している (a 1) 単位の酸解離性溶解抑制基、(a 2) 単位のラクトン単位、および (a 3) 単位のアルコール性水酸基含有多環式基をいずれも保持していないことを意味している。

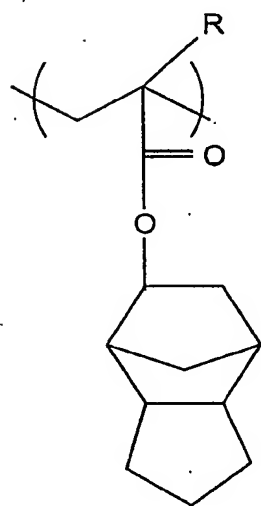
- 10 前記 (a 4) 単位における多環式基は、ひとつの樹脂成分において、前記 (a 1) ~ (a 3) 単位として用いられた構成単位と重複しないように選択されていればよく、特に限定されるものではない。例えば、(a 4) 単位における多環式基として、前記 (a 1) 単位として例示したものと同様の脂肪族多環式基を用いることができ、A r F ポジレジスト材料として従来から知られている多数のものが使用可能である。

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基から選ばれる少なくとも 1 種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

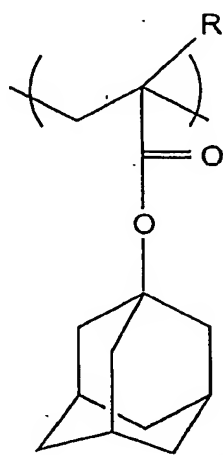
(a 4) 単位としては、上記のような多環式基を有し、かつ樹脂成分の他の構成単位と共重合可能なものであればよい。

前記 (a 4) の好ましい例を下記一般式 (15) ~ (17) に示す。これらの一般式中、R は水素原子またはメチル基である。

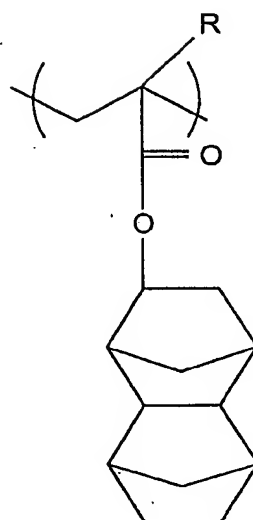
5



(15)



(16)



(17)

上記アクリル系樹脂成分の組成は、該樹脂成分を構成する構成単位の合計に対して、(a 1) 単位が 20 ~ 60 モル%、好ましくは 30 ~ 50 モル%であると、  
10 解像性に優れ、好ましい。

また、樹脂成分を構成する構成単位の合計に対して、(a 2) 単位が 20 ~ 60 モル%、好ましくは 30 ~ 50 モル%であると、解像度に優れ、好ましい。

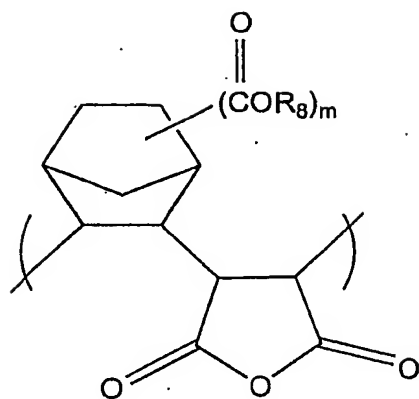
また、(a 3) 単位を用いる場合、樹脂成分を構成する構成単位の合計に対して、5 ~ 50 モル%、好ましくは 10 ~ 40 モル%であると、レジストパターン  
15 形状に優れ、好ましい。

(a 4) 単位を用いる場合、樹脂成分を構成する構成単位の合計に対して、1～30モル%、好ましくは5～20モル%であると、孤立パターンからセミデンスパターンの解像性に優れ、好ましい。

5 (a 1) 単位と (a 2)、(a 3) および (a 4) 単位から選ばれる少なくとも一つの単位は、目的に応じ適宜組み合わせることができるが、(a 1) 単位と (a 2) および (a 3) 単位の3元ポリマーがレジストパターン形状、露光余裕度、耐熱性、解像性に優れ、好ましい。その際の各構成単位 (a 1) ～ (a 3) のそれぞれの含有量としては、(a 1) が20～60モル%、(a 2) が20～60モル%、および (a 3) が5～50モル%が好ましい。

10 また、本発明における樹脂成分樹脂の質量平均分子量（ポリスチレン換算、以下同様）は特に限定するものではないが5000～30000、さらに好ましくは8000～20000とされる。この範囲よりも大きいとレジスト溶剤への溶解性が悪くなり、小さいと耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

15 また、前記シクロオレフィン系樹脂としては、下記一般式(18)に示す構成単位(a 5)と、必要に応じて前記(a 1)から得られる構成単位を共重合させた樹脂が好ましい。

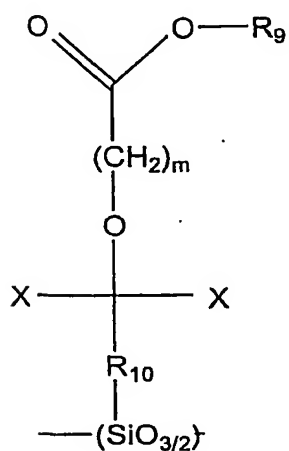


(18)

(式中、 $R_8$ は前記(a 1)単位において酸解離性溶解抑制基として例示した置換基であり、 $m$ は0～3の整数である)

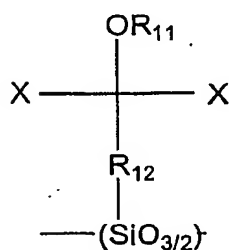
5   なお、前記(a 5)単位において $m$ が0の場合は、(a 1)単位を有する共重合体として用いることが好ましい。

さらに、前記シルセスキオキサン系樹脂としては、下記一般式(19)で表される構成単位(a 6)、および下記一般式(20)で表される構成単位(a 7)を有するものが挙げられる。



(19)

(式中、 $R_9$ は脂肪族の単環または多環式基を含有する炭化水素基からなる酸解離性溶解抑制基であり、 $R_{10}$ は直鎖状、分岐状または環状の飽和脂肪族炭化水素基であり、 $X$ は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素原子数1～8のアルキル基であり、 $m$ は1～3の整数である)



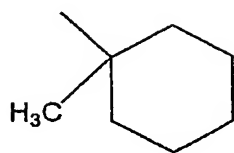
(20)

5

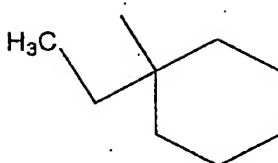
(式中、 $R_{11}$ は水素原子もしくは直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、 $R_{12}$ は直鎖状、分岐状または環状の飽和脂肪族炭化水素基であり、 $X$ は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素原子数1～8のアルキル基である)

- 10 上記(a 6)および(a 7)において、 $R_9$ の酸解離性溶解抑制基は、露光前のシルセスキオキサン樹脂全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有すると同時に、露光後に酸発生剤から発生した酸の作用により解離し、このシルセスキオキサン樹脂全体をアルカリ可溶性へ変化させる基である。

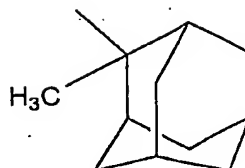
- 15 このようなものとして、例えば、下記一般式(21)～(25)のような、嵩高い、脂肪族の単環または多環式基を含有する炭化水素基からなる酸解離性溶解抑制基が挙げられる。このような酸解離性溶解抑制基を用いることにより、解離後の溶解抑制基がガス化しにくく、脱ガス現象が防止される。



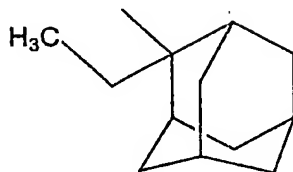
(21)



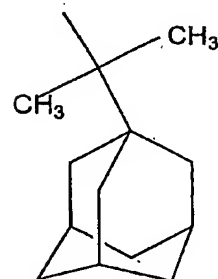
(22)



(23)



(24)



(25)

前記 $R_9$ の炭素数は、解離したときにガス化しにくいと同時に適度なレジスト  
 5 溶媒への溶解性や現像液への溶解性から好ましくは7～15、より好ましくは9  
 ～13である。

前記酸解離性溶解抑制基としては、脂肪族の単環または多環式基を含有する炭  
 化水素基からなる酸解離性溶解抑制基であるかぎり、使用する光源に応じて、例  
 えばArFエキシマレーザーのレジスト組成物用の樹脂において、多数提案され  
 10 ているものの中から適宜選択して用いることができる。一般的には、(メタ)ア  
 クリル酸のカルボキシル基と環状の第3級アルキルエステルを形成するものが広  
 く知られている。

特に、脂肪族多環式基を含有する酸解離性溶解抑制基であることが好ましい。  
 脂肪族多環式基としては、ArFレジストにおいて、多数提案されているもの  
 15 の中から適宜選択して用いることができる。例えば、脂肪族多環式基としては、ビ  
 シクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等から1個の水素

原子を除いた基を挙げることができ、より具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

- 上記一般式の中でも一般式(23)で表される2-メチル-2-アダマンチル基、および/または一般式(24)で表される2-エチル-2-アダマンチル基を有するシルセスキオキサン樹脂は、脱ガスが生じにくく、さらに、解像性や耐熱性等のレジスト特性に優れているので好ましい。

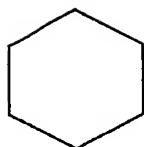
- また、前記 $R_{10}$ および $R_{11}$ における炭素数は、レジスト溶媒に対する溶解性と分子サイズの制御の点から好ましくは1~20、より好ましくは5~12である。
- 特に、環状の飽和脂肪族炭化水素基は、得られるシルセスキオキサン樹脂の高エネルギー光に対する透明性が高いこと、ガラス転移点( $T_g$ )が高くなり、PEB(露光後加熱)時の酸発生剤からの酸の発生をコントロールしやすくなること等の利点を有するので好ましい。

- 前記環状の飽和脂肪族炭化水素基としては、単環式基であっても、多環式基であってもよい。多環式基としては、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等から2個の水素原子を除いた基を挙げることができ、より具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

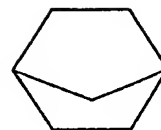
- これら $R_{10}$ および $R_{12}$ として、より具体的には、下記一般式(26)~(31)で表される脂環式化合物あるいはそれらの誘導体から水素原子を2つ除いた基を挙げることができる。



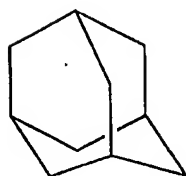
(26)



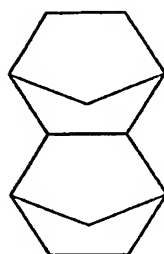
(27)



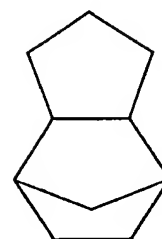
(28)



(29)



(30)



(31)

前記誘導体とは、前記化学式(26)～(31)の脂環式化合物において、少  
 5 なくとも1つの水素原子が、メチル基、エチル基等の低級アルキル基、酸素原子、  
 フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等の基で置換されたものを意味する。中  
 でも化学式(26)～(31)なる群から選択される脂環式化合物から水素原子を  
 2つ除いた基が、透明性が高く、また工業的に入手しやすい点で好ましい。

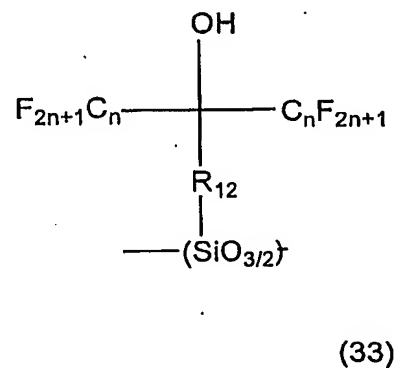
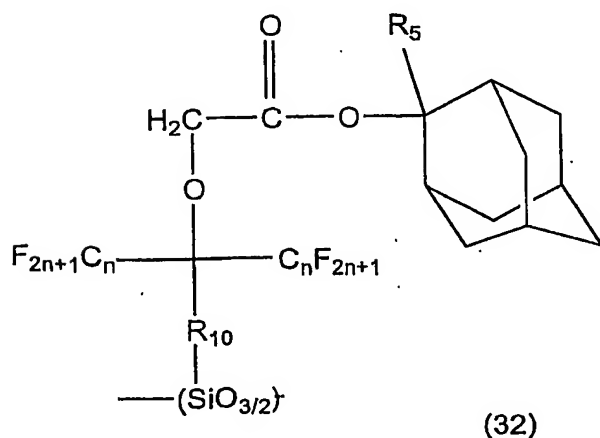
さらに、前記 $R_{11}$ は、レジスト溶媒への溶解性から、好ましくは1～10、よ  
 10 り好ましくは1～4の低級アルキル基である。このアルキル基としては、より具  
 体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、  
*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、  
 2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示することができる。

$R_{11}$ は、前記候補からシルセスキオキサン樹脂の所望のアルカリ溶解性に応じ  
 15 て適宜選択される。 $R_{11}$ が水素原子の場合に最もアルカリ溶解性が高くなる。ア  
 ルカリ溶解性が高くなると、高感度化できるという利点がある。

一方、前記アルキル基の炭素数が大きくなるほど、また、嵩高くなるほど、シルセスキオキサン樹脂のアルカリ溶解性が低くなる。アルカリ溶解性が低くなると、アルカリ現像液に対する耐性が向上するので、該シルセスキオキサン樹脂を用いてレジストパターンを形成する際の露光マージンが良くなり、露光に伴う寸法変動が小さくなる。また、現像むらがなくなるので、形成されるレジストパターンのエッジ部分のラフネスも改善される。

前記一般式(19)、(20)中のXについては、特に直鎖状のアルキル基が好ましい。アルキル基の炭素数は、シルセスキオキサン樹脂のガラス転移( $T_g$ )点やレジスト溶媒への溶解性から、1~8、好ましくは1~4の低級アルキル基である。また、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましく、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル基である。各Xは、それぞれ同一であっても異なっても良い。なお、一般式(19)中のmは、酸解離性溶解抑制基を解離しやすくするという理由で、1~3の整数であり、好ましくは1である。

シルセスキオキサン系樹脂として、より具体的には、下記一般式(32)、(33)で表されるものが挙げられる。



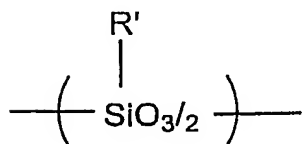
(式中、 $R_5$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{12}$ , および  $n$  は前出と同様である。)

本発明のシルセスキオキサン樹脂を構成する全構成単位中、(a 6) および (a 7) で表される構成単位の割合は、30～100モル%、好ましくは70～100%、より好ましくは100モル%である。

また、(a 6) および (a 7) で表される構成単位の合計に対し、(a 6) で表される構成単位の割合は、好ましくは5～70モル%、より好ましくは10～40モル%である。(a 7) で表される構成単位の割合は、好ましくは30～95モル%、より好ましくは60～90モル%である。

(a 6) で表される構成単位の割合を上記範囲内とすることにより、酸解離性溶解抑制基の割合が自ずと決まり、シルセスキオキサン樹脂の露光前後のアルカリ溶解性の変化が、ポジ型レジスト組成物のベース樹脂として好適なものとなる。

シルセスキオキサン系樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で、(a 6) および (a 7) で表される構成単位以外の構成単位を有していても良い。例えば Ar F エキシマレーザーのレジスト組成物用のシルセスキオキサン樹脂において用いられているもの、例えば、下記一般式 (34) で表される、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基 ( $R'$ ) を有するアルキルシルセスキオキサン単位等を例示することができる。



(34)

シルセスキオキサン系樹脂の質量平均分子量 ( $M_w$ ) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算) は、特に限定するものではないが、

好ましくは2000～15000、さらに好ましくは3000～8000とされる。この範囲よりも大きいとレジスト溶剤への溶解性が悪くなり、小さいとレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

また、質量平均分子量(Mw)／数平均分子量(Mn)、すなわちポリマー分散度は、特に限定するものではないが、好ましくは1.0～6.0、さらに好ましくは1.5～2.5である。この範囲よりも大きいと解像度、パターン形状が劣化するおそれがある。

また、本発明のシルセスキオキサン系樹脂は、(a6)および(a7)で表される構成単位によって構成されるシルセスキオキサンを基本骨格に有するポリマーであるので、200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が高い。そのため、本発明のシルセスキオキサン樹脂を含むポジ型レジスト組成物は、例えば、ArFエキシマレーザーより短波長の光源を用いたリソグラフィにおいて有用であり、特に、単層プロセスでも、線幅150nm以下、さらには120nm以下といった微細なレジストパターンを形成することができる。また、2層レジスト積層体の上層と用いることで、120nm以下、さらには100nm以下の微細なレジストパターンを形成するプロセスにも有用である。

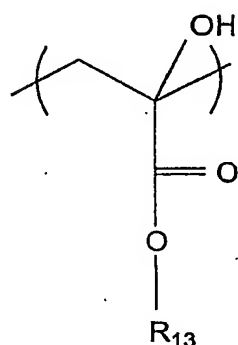
さらに、前記ネガ型レジスト組成物に用いられる樹脂成分としては、慣用されるものであれば限定されないが、具体的には以下のようなものが好ましい。

このような樹脂成分としては、酸によりアルカリ不溶性となる樹脂成分であって、分子内に、たがいに反応してエステルを形成しうる2種の官能基を有し、これがレジスト材料に同時添加する酸発生剤より発生した酸の作用により、脱水してエステルを形成することによりアルカリ不溶性となる樹脂(a8)が、好ましく用いられる。ここでいう、たがいに反応してエステルを形成しうる2種の官能基とは、例えば、カルボン酸エステルを形成するための、水酸基とカルボキシ基またはカルボン酸エステルのようなものを意味する。換言すれば、エステルを形成するための2種の官能基である。このような樹脂としては、例えば、樹脂主

骨格の側鎖に、ヒドロキシアルキル基と、カルボキシル基およびカルボン酸エステル基の少なくとも一方とを有するものが好ましい。

さらには、前記樹脂成分としては、ジカルボン酸モノエステル単位を有する重合体からなる樹脂成分 (a 9) も好ましい。

- 5 前記 (a 8) は、換言すれば、下記一般式 (35) で表される構成単位を少なくとも有する樹脂成分である。



(35)

- (式中、 $R_{13}$ は水素原子、C 1～C 6のアルキル基、もしくはボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロデシル基、トリシクロデシル基等の多環式環骨格を有するアルキル基である。)

- 10 このような樹脂の例としては、 $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸および  $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーの重合体 (単独重合体または共重合体) (a 8-1)、および  $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸および  $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーと、他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーとの共重合体 (a 8-2) などが好ましく挙げられる。

- 20 上記重合体 (a 8-1) としては、 $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸と  $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルとの共重合体が好まし

く、また、共重合体（a 8-2）としては、前記他のエチレン性不飽和カルボン酸やエチレン性不飽和カルボン酸エステルとして、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種を用いたものが好ましい。

5 前記 $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸や $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルにおけるヒドロキシアルキル基の例としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基などの低級ヒドロキシアルキル基が挙げられる。これらの中でもエステルの形成しやすさからヒドロキシエチル基やヒドロキシメチル基が好ましい。

10 また、 $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルのアルキルエステル部分のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基などの低級アルキル基、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプチル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデシル基、トリシクロ  
15 [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>]デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基などが挙げられる。エステル部分のアルキル基が多環式環状炭化水素基のものは、耐ドライエッチング性を高めるのに有効である。これらのアルキル基の中で、特にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基の場合、エステルを形成するアルコール成分として、安価で容易に入手しうるものが用いられるので  
20 好ましい。

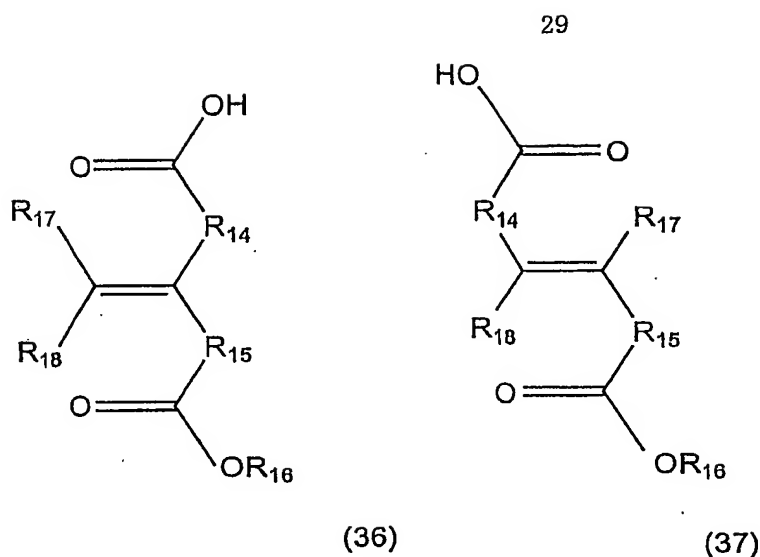
低級アルキルエステルの場合は、カルボキシル基と同様にヒドロキシアルキル基とのエステル化が起こるが、橋かけ型多環式環状炭化水素とのエステルの場合は、そのようなエステル化が起こりにくい。そのため、橋かけ型多環式環状炭化水素とのエステルを樹脂中に導入する場合、同時に樹脂側鎖にカルボキシル基が  
25 あると好ましい。

一方、前記（a 8-2）における他のエチレン性不飽和カルボン酸やエチレン性不飽和カルボン酸エステルの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイ

ン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸、これらの不飽和カルボン酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*n*-ヘキシル、オクチルエステルなどのアルキルエステルなどが挙げられる。また、エステル部分のアルキル基として、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプチル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデシル基、トリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>]デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基を有するアクリル酸またはメタクリル酸のエステルも用いることができる。これらの中で、安価で容易に入手できることから、アクリル酸およびメタクリル酸、あるいは、これらのメチル、エチル、プロピル、*n*-ブチルエステルなどの低級アルキルエステルが好ましい。

前記樹脂成分(a 8-2)の樹脂においては、 $\alpha$ -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸および $\alpha$ -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位と他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位との割合は、モル比で20:80ないし95:5の範囲、特に50:50ないし90:10の範囲が好ましい。両単位の割合が上記範囲にあれば、分子内または分子間でエステルを形成しやすく、良好なレジストパターンが得られる。

また、前記樹脂成分(a 9)は、下記一般式(36)または(37)で表される構成単位を少なくとも有する樹脂成分である。



(式中、 $R_{14}$ および $R_{15}$ は炭素数0～8のアルキル鎖を表し、 $R_{16}$ は少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基を表し、 $R_{17}$ および $R_{18}$ は水素原子、または炭素数1～8のアルキル基を表す。)

このようなジカルボン酸モノエステルモノマー単位を有する樹脂成分を用いた  
5 ネガ型レジスト組成物は、解像性が高く、ラインエッジラフネスが低減される点で好ましい。また、膨潤耐性が高く、液浸露光プロセスにおいてはより好ましい。

このようなジカルボン酸モノエステル化合物としては、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、トラウマチン酸等が挙げられる。

さらに、上記ジカルボン酸モノエステル単位を有する樹脂としては、ジカルボン酸モノエステルモノマーの重合体または共重合体 (a 9-1)、およびジカルボン酸モノエステルモノマーと、前述した $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸、 $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステル、他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる  
10 少なくとも1種のモノマーとの共重合体 (a 9-2) などが好ましく挙げられる。

15 上記ネガ型レジストに用いられる樹脂成分は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また樹脂成分の重量平均分子量は1000～5000、好ましくは2000～30000である。

上記樹脂の中で、アクリル系樹脂（（a 1）～（a 4））を用いたポジ型レジストについては、比較的水液浸耐性のある樹脂を含むポジ型レジストであるが、液浸露光における限界解像の寸法に近づくほど、パターンの解像性が劣化しやすくなる。この解像性劣化を促す要因は一つではなく、そのような要因を除去するために、本発明保護膜を形成して浸漬液とレジスト膜を完全に分離することは極めて有効である。

また、シルセスキオキサン系樹脂（（a 6）および（a 7））を用いたポジ型レジスト、あるいは特定の樹脂（a 8）および／または（a 9）を用いたネガ型レジストについては、上記アクリル系樹脂を用いたポジ型レジストに比べ、液浸耐性が低いものと考えられ、本発明保護膜を用いることにより液浸露光への適正を向上せしめることが可能となる。

さらには、シクロオレフィン系樹脂を用いた場合、本願比較例にもあるように、液浸露光耐性が非常に低いことが知られており、パターン形成自体が不可能となる。このような樹脂を含むポジ型レジストを用いた場合であっても、本発明保護膜を用いることにより液浸露光への適用を可能とすることができる。

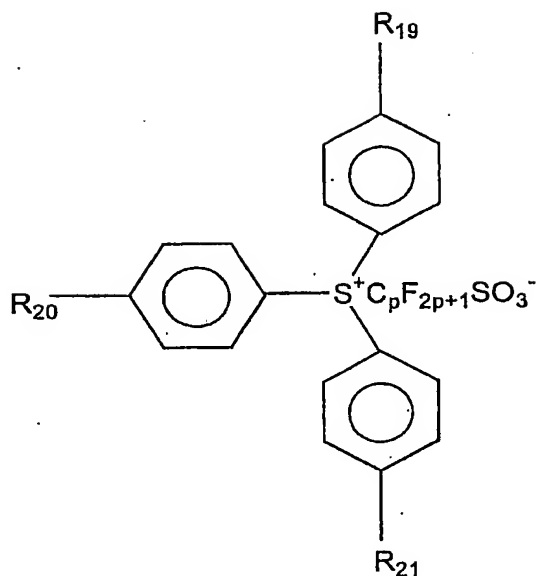
また、上記ポジ型あるいはネガ型レジスト用の樹脂成分と組み合わせて用いる酸発生剤としては、従来化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

前記酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、（4-メトキシフェニル）フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（4-メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（4-メチルフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（4-メチルフェニル）ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、（p-tert-ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ

ブタンスルホネート、ビス (p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル) ジフェニル  
5 スルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリ (p-tert-ブチルフェニル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなどのオニウム塩などが挙げられる。

オニウム塩のなかでも、トリフェニルスルホニウム塩は、分解しにくく有機ガスを発生しにくいので、好ましく用いられる。トリフェニルスルホニウム塩の配  
10 合量は、酸発生剤の合計に対し、好ましくは50~100モル%、より好ましくは70~100モル%、最も好ましくは100モル%とすることが好ましい。

また、トリフェニルスルホニウム塩のうち、特に、下記一般式(38)で表される、パーフルオロアルキルスルホン酸イオンをアニオンとするトリフェニルスルホニウム塩は、高感度化できるので、好ましく用いられる。



(38)

(式中、 $\text{R}_{19}$ 、 $\text{R}_{20}$ 、 $\text{R}_{21}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8、好ましくは1～4の低級アルキル基、または塩素、フッ素、臭素等のハロゲン原子であり； $p$ は1～12、好ましくは1～8、より好ましくは1～4の整数である。)

上記酸発生剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

- 5      その配合量は、前述の樹脂成分100質量部に対し、0.5質量部、好ましくは1～10質量部とされる。0.5質量部未満ではパターン形成が十分に行われないし、30質量部を超えると、均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

- 10      また、本発明のポジ型あるいはネガ型レジスト組成物は、前記樹脂成分と酸発生剤と、後述する任意の成分を、好ましくは有機溶剤に溶解させて製造される。

有機溶剤としては、前記樹脂成分と酸発生剤を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

- 15      例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノア

セテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、またはジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

10      また、このようなポジ型あるいはネガ型レジストにおいては、レジストパターン形状、経時安定性などを向上させるために、さらに、クエンチャーとして、公知のアミン好ましくは、第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミン等や、有機カルボン酸やリンのオキソ酸などの有機酸を含有させることができる。

前記低級脂肪族アミンとは、炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリベンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20      これらのアミンは、前記樹脂成分に対して、通常0.01～2.0質量%の範囲で用いられる。

前記有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

25      前記リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸またはそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-

n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸およびそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸およびそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

- 5 前記有機酸は、樹脂成分100質量部当り0.01~5.0質量部の割合で用いられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの有機酸は、好ましくは前記アミンと等モル以下の範囲で用いられる。

- 本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、  
10 例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

- さらには、本発明ネガ型レジスト組成物においては、いっそう架橋密度を向上させ、レジストパターンの形状や解像性や耐ドライエッチング性を向上させる目的で、必要に応じて架橋剤を配合しても良い。  
15

- この架橋剤としては、特に制限はなく、従来化学増幅型のネガ型レジストにおいて使用されている公知の架橋剤の中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。この架橋剤の例としては、2, 3-ジヒドロキシー-5-ヒドロキシメチルノルボルナン、2-ヒドロキシー-5, 6-ビス(ヒドロキシメチル)ノルボルナン、シクロヘキサンジメタノール、3, 4, 8 (または9)-トリヒドロキシトリシクロデカン、2-メチル-2-アダマンタノール、1, 4-ジオキサ-  
20 ン-2, 3-ジオール、1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどのヒドロキシル基またはヒドロキシアシル基あるいはその両方を有する脂肪族環状炭化水素またはその含酸素誘導体、およびメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、尿素、エチレン尿素、グリコールウリルなどのアミノ基含有化合物にホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒドと低級アルコールを反応させ、該アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基または低級アルコキシメチル基で置換した

化合物、具体的にはヘキサメトキシメチルメラミン、ビスメトキシメチル尿素、ビスメトキシメチルビスメトキシエチレン尿素、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラブトキシメチルグリコールウリルなどを挙げることができるが、特に好ましいのはテトラブトキシメチルグリコールウリルである。

- 5        これら架橋剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。  
      次に、本発明の保護膜を用いた液浸露光法によるレジストパターン形成方法について、説明する。

      まず、シリコンウェーハ等の基板の上に、慣用のレジスト組成物をスピナーなどで塗布した後、プレベーク（PAB処理）を行う。

- 10        なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けた2層積層体とすることもできる。

      ここまでの工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用するレジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

- 次に、上記のようにして硬化されたレジスト膜（単層、複数層）の表面に、例  
15        えば、「鎖式パーフルオロアルキルポリエーテルと環式パーフルオロアルキルポリエーテルからなる混合樹脂をパーフルオロトリブチルアミンに溶解せしめた組成物」などの保護膜形成材料組成物を均一に塗布した後、硬化させることによって、レジスト保護膜を形成する。

- このようにして保護膜により覆われたレジスト膜が形成された基板を、屈折率  
20        液体（空気の屈折率よりも大きくかつレジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する液体）中に、浸漬する。

      この浸漬状態の基板のレジスト膜に対して、所望のマスクパターンを介して選択的に露光を行う。したがって、このとき、露光光は、屈折率液体と保護膜とを通過してレジスト膜に到達することになる。

- 25        このとき、レジスト膜は保護膜によって、屈折率液体から完全に遮断されており、屈折率液体の侵襲を受けて膨潤等の変質を被ることも、逆に屈折率液体中に成分を溶出させて屈折率液体の屈折率等の光学的特性を変質させることもない。

この場合の露光に用いる波長は、特に限定されず、A r Fエキシマレーザー、K r Fエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。それは、主に、レジスト膜の特性によって決定される。

- 5      上記のように、本発明のレジストパターン形成方法においては、露光時に、レジスト膜上に、空気の屈折率よりも大きくかつ使用されるレジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する液体（屈折率液体）を介在させる。このような屈折率液体としては、例えば、水、またはフッ素系不活性液体等が挙げられる。該フッ素系不活性液体の具体例としては、C<sub>3</sub>HCl<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、  
10    C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>F<sub>7</sub>等のフッ素系化合物を主成分とする液体が挙げられる。これらのうち、コスト、安全性、環境問題及び汎用性の観点から、水を用いることが好ましい。

また、使用する屈折率液体の屈折率としては、「空気の屈折率よりも大きくかつ使用されるレジスト組成物の屈折率よりも小さい」範囲内であれば、特に制限されない。

- 15    前記液浸状態での露光工程が完了したら、基板を屈折率液体から取り出し、基板から液体を除去し、その後、保護膜を剥離する。この保護膜の剥離は、上記フッ素樹脂を溶解せしめるフッ素系溶剤をそのまま用いることができる。ただし、洗浄後の乾燥性の点から、沸点150℃以下程度の溶剤を用いることが好ましく、この観点からパーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）（沸点：10  
20    2℃）が好ましい。

- 次いで、露光したレジスト膜に対してPEB（露光後加熱）を行い、続いて、アルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液を用いて現像処理する。ただし、ここ  
25    でいうPEBは、保護膜の剥離工程前に行っても良い。また、現像処理に続いてポストバークを行っても良い。そして、好ましくは純水を用いてリンスを行う。  
この水リンスは、例えば、基板を回転させながら基板表面に水を滴下または噴霧  
して、基板上の現像液および該現像液によって溶解したレジスト組成物を洗い流

す。そして、乾燥を行うことにより、レジスト膜がマスクパターンに応じた形状にパターンニングされた、レジストパターンが得られる。

- 5      このようにしてレジストパターンを形成することにより、微細な線幅のレジストパターン、特にピッチが小さいラインアンドスペースパターンを良好な解像度により製造することができる。なお、ここで、ラインアンドスペースパターンにおけるピッチとは、パターンの線幅方向における、レジストパターン幅とスペース幅の合計の距離をいう。

#### 実施例

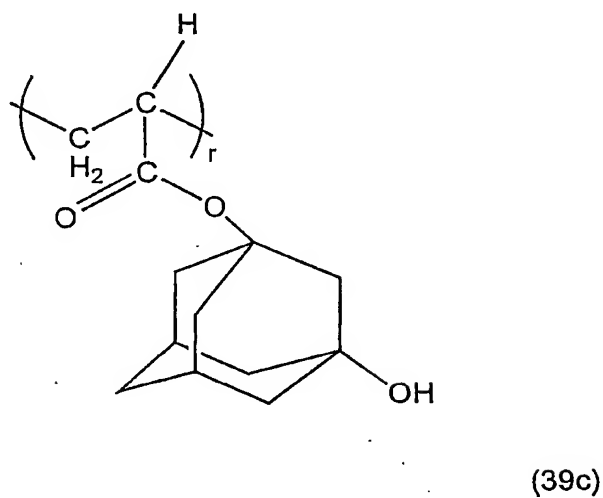
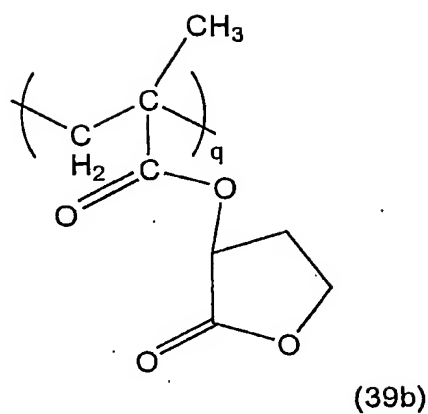
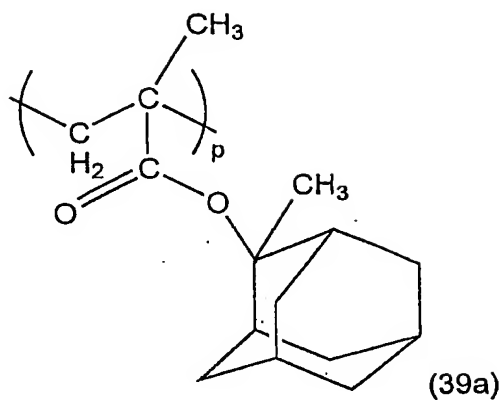
- 10      以下、本発明の実施例を説明するが、これら実施例は本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。なお、以下の説明においては、実施例とともに比較例も記載している。

##### (実施例 1)

- 15      下記の樹脂成分、酸発生剤、および含窒素有機化合物を有機溶剤に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物 1 を調整した。

- 樹脂成分としては、下記化学式 (39 a)、(39 b)、(39 c) に示した 3 種の構成単位からなるメタクリル酸エステル・アクリル酸エステルの共重合体 100 質量部を用いた。樹脂成分の調製に用いた各構成単位 p、q、r の比は、 $p = 50$  モル%、 $q = 30$  モル%、 $r = 20$  モル%とした。調製した樹脂成分の
- 20      質量平均分子量は 10000 であった。

38



前記酸発生剤としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート3.5質量部と、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート1.0質量部を用いた。

また、前記有機溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルの混合溶媒1900質量部との混合溶剤(質量比6:4)を用いた。

さらに、前記含窒素有機化合物としては、トリエタノールアミン0.3質量部を用いた。

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物1を用いて、レジストパターンの形成を行った。

- 5       まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品名、Shipley社製）をスピナーを用いてシリコンウェハー上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、この反射防止膜上に、前記ポジ型レジスト組成物1をスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で115℃、90秒間ブレベークして、
- 10       乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

      該レジスト膜上に、デムナムS-20（ダイキン工業社製）及びサイトップ（旭硝子社製）（混合重量比=1:5）からなる混合樹脂をパーフルオロトリブチルアミンに溶解させ、樹脂濃度を2.5wt%とした保護膜材料を回転塗布し、90℃にて60秒間加熱し、膜厚37nmの保護膜を形成した。

- 15       次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302B（ニコン社製、NA（開口数）=0.60、 $\sigma$ =0.75）により、ArFエキシマレーザー（波長193nm）を用いて、パターン光を照射（露光）した。そして、液浸露光処理として、該露光後のレジスト膜を設けたシリコンウェハーを回転させながら、レジスト膜上に23℃にて純水を5分間滴下し続けた。この部分の工程は、
- 20       実際の製造プロセスでは、完全浸漬状態にて露光する工程であるが、先の液浸露光法に対する分析に基づいて、光学系における露光自体は完全に行われることは理論的にも保証されるので、先にレジスト膜を露光しておき、浸漬液のレジスト膜への影響のみを評価できるように、露光後に屈折率液体（浸漬液）である純水をレジスト膜に負荷させるという簡略的な構成としている。

- 25       前記純水の滴下工程の後、115℃、90秒間の条件でPEB処理した後、保護膜をパーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）を用いて除去した。その

後、さらに23℃にてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして得た130nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したところ、このパターン  
5 プロファイルは良好なものであり、ゆらぎ等は全く観察されなかった。

（実施例2）

上記実施例1と同様の手順で、基板上に反射防止膜、ArFポジ型レジスト、保護膜を形成した。

この保護膜を形成した基板に対して、プリズムと液体と波長193nmの2光  
10 束干渉露光を用いた株式会社ニコン製の実験装置を用いて浸漬露光を行った（このプリズム下面は水を介して保護膜と接触していた）。

前記実施例1と同様にPEB処理し、保護膜をパーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）を用いて除去した。その後、該レジスト膜を、前記実施例1と同様の条件にて現像処理した。

15 このようにして得た65nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したところ、このパターンプロファイルは良好なものであり、ゆらぎ等は全く観察されなかった。さらに、得られたパターンに対して、集束イオンビームSEM（FEI社製Altura 835）にて断面形状を観察したところ、断面形状は矩形の良好なものであるこ  
20 とが分かった。

（比較例1）

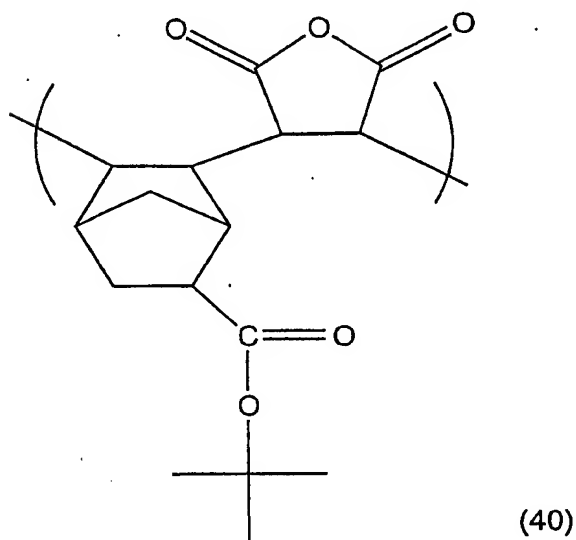
保護膜を設けなかったこと以外は、前記実施例2と同様の操作にて、同様のレジストパターンを形成した。

その結果、感度の変動こそ見られなかったものの、パターンプロファイルにおいて若干のゆらぎ（ラインの部分的狭隘化）が観察された。さらに、得られたパ  
25 ターンに対して、集束イオンビームSEM（FEI社製Altura 835）にて断面形状を観察したところ、僅かだがTトップ形状が観察された。

## (比較例 2)

下記の樹脂成分、酸発生剤、および含窒素有機化合物を有機溶媒に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物 2 を調製した。

前記樹脂成分としては、下記化学式 (40) に示される構成単位からなる重合体 100 質量部を用いた。調製した樹脂成分の質量平均分子量は 10000 であった。



前記酸発生剤としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 3.5 質量部と、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 1.0 質量部を用いた。

また、前記有機溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルの混合溶媒 1900 質量部との混合溶剤(質量比 6 : 4)を用いた。

さらに、前記含窒素有機化合物としては、トリエタノールアミン 0.3 質量部を用いた。

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物2を用いて、レジストパターンの形成を行った。

まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品名、Shipley社製）をスピナーを用いてシリコンウェハー上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、この反射防止膜上に、前記ポジ型レジスト組成物1をスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で115℃、90秒間プレベークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302B（ニコン社製、NA（開口数）=0.60、 $\sigma$ =0.75）により、ArFエキシマレーザー（波長193nm）を用いて、パターン光を照射（露光）した。そして、液浸露光処理として、該露光後のレジスト膜を設けたシリコンウェハーを回転させながら、レジスト膜上に23℃にて純水を5分間滴下し続けた。この部分の工程は、実際の製造プロセスでは、完全浸漬状態にて露光する工程であるが、先の液浸露光法に対する分析に基づいて、光学系における露光自体は完全に行われることは理論的にも保証されるので、先にレジスト膜を露光しておき、浸漬液のレジスト膜への影響のみを評価できるように、露光後に屈折率液体（浸漬液）である純水をレジスト膜に負荷させるという簡略的な構成としている。

次に、115℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして得られた130nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、また、その時の感度（Eth）を求めた。その結果、測定感度は9.1mJ/cm<sup>2</sup>となり、以下に比較するように、感度劣化が大きいことが判明した。

一方、本比較例 2 のレジスト組成物 2 を用いて、上記液浸露光処理を行わず、従来行われている空気層を介した露光による形成方法にてレジストパターンの形成を行ったところ、感度は  $8.4 \text{ mJ/cm}^2$  であった。通常露光の感度に対する液浸露光処理の感度比を求めたところ ( $9.1/8.4$ )、 $108.3$  であった。

(比較例 3)

下記の樹脂成分、酸発生剤、および含窒素有機化合物を有機溶媒に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物 3 を調製した。

樹脂成分としては、ヒドロキシスチレン単位 63 モル%、スチレン単位 24 モル% 及び *tert*-ブチルアクリレート単位 13 モル% の構成単位からなる共重合体 100 質量部を用いた。調製した樹脂成分の質量平均分子量は 12000 であった。

酸発生剤としては、ビス (*tert*-ブチルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート 2.8 質量部と、ジメチルモノフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 1.0 質量部を用いた。

有機溶媒としては、乳酸エチル 600 質量部を用いた。

含窒素有機化合物としては、トリエタノールアミン 0.26 質量部を用い、その他の成分として、フェニルホスホン酸 0.28 質量部を用いた。

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物 3 を用いて、レジストパターンの形成を行った。

まず、有機系反射防止膜組成物「AR-3」(商品名、Shipley 社製) をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で  $220^\circ\text{C}$ 、60 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 62 nm の有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物 3 をスピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で  $110^\circ\text{C}$ 、90 秒間プレバークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚 280 nm のレジスト膜を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S203（ニコン社製、NA（開口数）＝0.60、 $\sigma$ ＝0.75）により、KrFエキシマレーザー（波長248nm）を用いて、パターン光を照射（露光）した。そして、液浸露光処理として、該露光後のレジスト膜を設けたシリコンウェハーを回転させながら、

5 23℃にて純水をレジスト膜上に5分間滴下し続けた。この部分の工程は、実際の製造プロセスでは、完全浸漬状態にて露光する工程であるが、先の液浸露光法に対する分析に基づいて、光学系の露光自体は完全に行われることは理論的にも保証されるので、先にレジスト膜を露光しておき、浸漬液のレジスト膜への影響のみを評価できるように、露光後に屈折率液体（浸漬液）である純水をレジスト

10 膜に負荷させるという簡略的な構成としている。

次に、110℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして得られた140nmのラインアンドスペースが1:1となるレ

15 ジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、またそのときの感度（Eth）を求めた。その結果、感度は22.0mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、レジストパターンはT-トップ形状となり、表面荒れが見られた。

一方、本比較例のレジスト組成物3を用いて、上記液浸露光処理を行わず、従来行われている空気層を介した露光による形成方法にてレジストパターンの形

20 成を行ったところ、感度は20.0mJ/cm<sup>2</sup>であった。この通常露光の感度に対する液浸露光処理の感度比を求めたところ（22.0/20.0）、108.8であった。また、レジストパターンは表面荒れは見られず、良好なものであった。

#### （比較例4）

25 下記の樹脂成分、酸発生剤、および含窒素有機化合物を有機溶媒に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物4を調製した。

樹脂成分としては、ヒドロキシスチレン単位 64 モル%、1-エトキシ-1-エチルオキシスチレン単位 36 モル% 構成単位からなる共重合体 70 質量部とヒドロキシスチレン単位 67 モル%、テトラヒドロピラニルオキシスチレン単位 33 モル% 構成単位からなる共重合体 30 質量部の混合樹脂を用いた。調製した樹脂成分の質量平均分子量はそれぞれ 8000 であった。

酸発生剤としては、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン 4 質量部、tert-ブチルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート 1 質量部を用いた。

有機溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルの混合溶媒 600 質量部との混合溶剤（質量比 6 : 4）を用いた。

含窒素有機化合物としては、トリイソプロパノールアミン 0.52 質量部を用い、その他の成分として、ドデカン酸 0.54 質量部を用いた。

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物 4 を用いて、レジストパターンの形成を行った。

まず、有機系反射防止膜組成物「DUV-44」（商品名、ブリュウサイエンス社製）をスピナーを用いてシリコンウェハ上に塗布し、ホットプレート上で 225℃、90 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 65 nm の有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物 4 をスピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で 90℃、90 秒間プレークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚 280 nm のレジスト膜を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置 NSR-S203（ニコン社製、NA（開口数）= 0.60、 $\sigma$  = 0.75）により、KrF エキシマレーザー（波長 248 nm）を用いて、パターン光を照射（露光）した。そして、液浸露光処理として、該露光後のレジスト膜を設けたシリコンウェハを回転させながら、23℃にて純水をレジスト膜上に 5 分間滴下し続けた。この部分の工程は、実際の製造プロセスでは、完全浸漬状態にて露光する工程であるが、先の液浸露光法

に対する分析に基づいて、光学系の露光自体は完全に行われることは理論的にも保証されるので、先にレジスト膜を露光しておき、浸漬液のレジスト膜への影響のみを評価できるように、露光後に屈折率液体（浸漬液）である純水をレジスト膜に負荷させるという簡略的な構成としている。

- 5      次に、 $110^{\circ}\text{C}$ 、90秒間の条件でPEB処理し、さらに $23^{\circ}\text{C}$ にてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

- 10      このようにして得られた $140\text{nm}$ のラインアンドスペースが $1:1$ となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、またそのときの感度（ $E_{th}$ ）を求めた。その結果、感度は $26.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。また、レジストパターンはTトップ形状となり、表面荒れが見られた。

- 15      一方、本比較例のレジスト組成物4を用いて、上記液浸露光処理を行わず、従来行われている空気層を介した露光による形成方法にてレジストパターンの形成を行ったところ、感度は $16.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。通常露光の感度に対する液浸露光処理の感度比を求めたところ（ $26.5/16.5$ ）、 $156.6$ であった。また、レジストパターンは表面荒れは見られず、良好なものであった。

- 20      前記実施例1および2では、保護膜を形成した液浸露光においても、感度等のパターン形成に必要な特性の劣化を伴わず、良好なプロファイルの $130\text{nm}$ のラインアンドスペースのパターンが得られることが示されている。また、前記実施例で用いたレジスト膜は、ポジ型のレジスト膜であったが、ネガ型のレジスト膜にも同様に適用できることは明らかである。

### （実施例3）

下記樹脂成分、酸発生剤、および含窒素有機化合物を有機溶剤に均一に溶解し、ポジ型レジストを調整した。

- 25      樹脂成分としては、前記一般式（40）に示した構成単位からなる重合体100質量部を用いた。樹脂成分の質量平均分子量は $10000$ であった。

前記酸発生剤としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 3.5 質量部と、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 1.0 質量部を用いた。

また、前記有機溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルの混合溶媒 1900 質量部との混合溶剤（質量比 6 : 4）を用いた。

さらに、前記含窒素有機化合物としては、トリエタノールアミン 0.3 質量部を用いた。

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様の手順で、基板上に反射防止膜、ArF ポジ型レジスト、保護膜を形成した（ただし、レジスト膜厚のみ変更し 140 nm とした）。

この保護膜を形成した基板に対して、実施例 2 と同様の手段で浸漬露光処理を行った。

該レジスト膜を、前記実施例 1 と同様の条件にて保護膜を除去し、PEB 処理し、続いて現像処理した。

このようにして得た 90 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したところ、このパターンプロファイルは良好なものであり、ゆらぎ（パターンの狭隘化）等は全く観察されなかった。

（比較例 5）

上記実施例 3 にて示したポジ型ホトレジストを用いて、保護膜を形成しなかった以外は全く同様の手段で、90 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターンを形成したものの、走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したところ、パターンのゆらぎ、膨潤等が激しくパターンは観察できなかった。

（実施例 4）

下記樹脂成分、酸発生剤、および含窒素有機化合物を有機溶剤に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物を調整した。

樹脂成分としては、下記一般式（４１）、（４２）に示した構成単位からなる重合体（式（４１）のユニット８５質量部と式（４２）のユニット１５質量部）を用いた。樹脂成分の質量平均分子量は１００００であった。

前記酸発生剤としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホ  
5 ネート３．０質量部を用いた。

また、前記有機溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルの混合溶媒１９００質量部との混合溶剤（質量比６：４）を用いた。

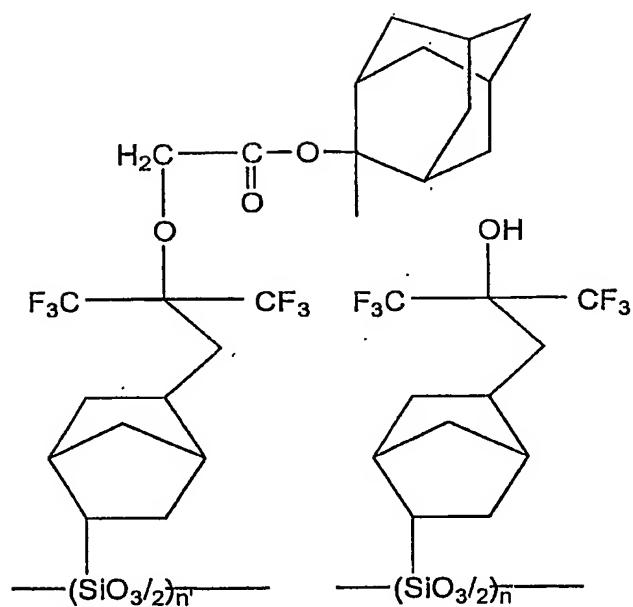
さらに、前記含窒素有機化合物としては、トリエタノールアミン０．２５質量  
10 部を用いた。

15

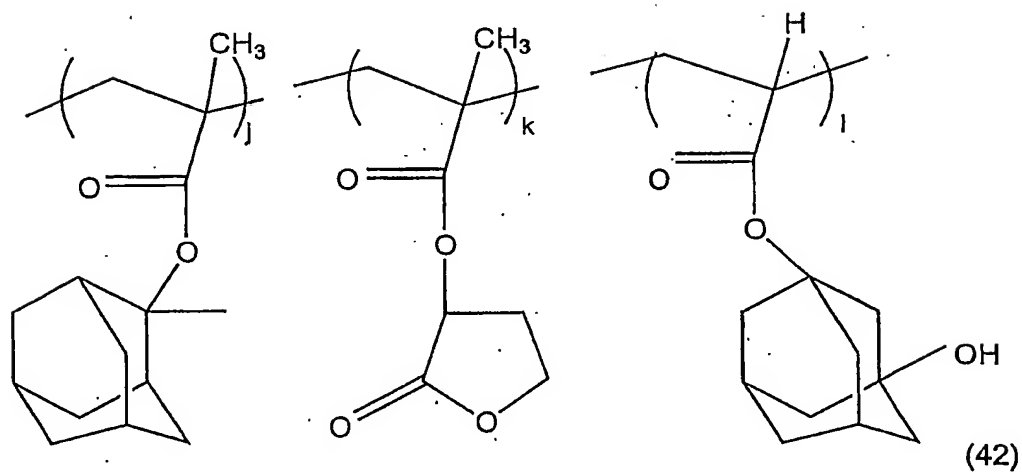
20

25

49



(41)



(42)

(式 (42) 中、 $j = 50$  モル%、 $k = 30$  モル%、 $l = 20$  モル%である。)

上記のようにして製造したポジ型レジストを用いた以外は、実施例 1 と同様の手順で、基板上に反射防止膜、A r F ポジ型レジスト、保護膜を形成した（ただし、レジスト膜厚のみ変更し 1 4 0 n m とした）。

この保護膜を形成した基板に対して、実施例 2 と同様の手段で浸漬露光処理を行なった。

該レジスト膜を、前記実施例 1 と同様の条件にて保護膜を除去し、P E B 処理し、続いて現像処理した。

このようにして得た 9 0 n m のラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡（S E M）により観察したところ、このパターンプロファイルは良好なものであり、ゆらぎ（パターンの狭隘化）等は全く観察されなかった。

#### （比較例 6）

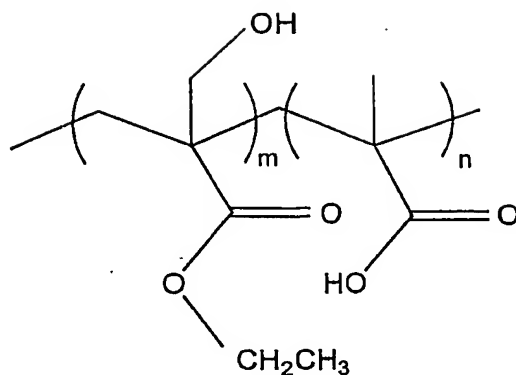
上記実施例 4 にて示したポジ型ホトレジストを用いて、保護膜を形成しなかった以外は全く同様の手段で、9 0 n m のラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターンを形成したものの、走査型電子顕微鏡（S E M）により観察したところ、パターンのゆがみ、膨潤等が僅かに発生していた。

#### （実施例 5）

下記樹脂成分、酸発生剤、および含窒素有機化合物を有機溶剤に均一に溶解し、ネガ型レジスト組成物を調整した。

樹脂成分としては、下記一般式（4 3）に示した構成単位からなる重合体を用いた。

この樹脂成分に対して、1 0 質量%のテトラブトキシメチル化グリコールウリルからなる架橋剤と、1 質量%のトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートからなる酸発生剤と、0. 6 質量%の 4 - フェニルピリジンからなるアミン成分とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解し、固形分重量を 8. 1 質量%としたネガ型レジスト材料を用いた。



(43)

(式中、 $m:n$ は84:16 (モル%) である。)

上記のようにして製造したネガ型レジスト組成物を用いて、レジストパターン  
5 の形成を行った。

まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、Shipley社製)をスピナーを用いてシリコンウェハー上に塗布し、ホットプレート上で215℃、6.0秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚32nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、この反射防止膜上に、前記ネガ型レジスト組成物をスピ  
10 ナーを用いて塗布し、ホットプレート上で110℃、6.0秒間プレバークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚300nmのレジスト膜を形成した。

該レジスト膜上に、デムナムS-10(ダイキン工業社製)およびサイトップ(旭硝子社製)(混合重量比=1:5)からなる混合樹脂をパーフルオロトリブチルアミンに溶解させ、樹脂濃度を2.5wt%とした保護膜材料を回転塗布し、  
15 90℃にて6.0秒間加熱し、膜厚37nmの保護膜を形成した。

この保護膜を形成した基板に対して、実施例1と同様の手段で露光処理、続いてレジスト膜上への水の滴下処理を行った(ただし、水の滴下処理は2分間とした)。

該レジスト膜を、前記実施例 1 と同様の条件にて保護膜を除去し、P E B 処理し、続いて現像処理した。

このようにして得た 1 6 0 n m のラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 ( S E M ) により観察したところ、このパターン  
5 プロファイルは良好なものであり、ゆらぎ ( パターンの狭隘化 ) 、膨潤等は全く観察されなかった。

(比較例 7)

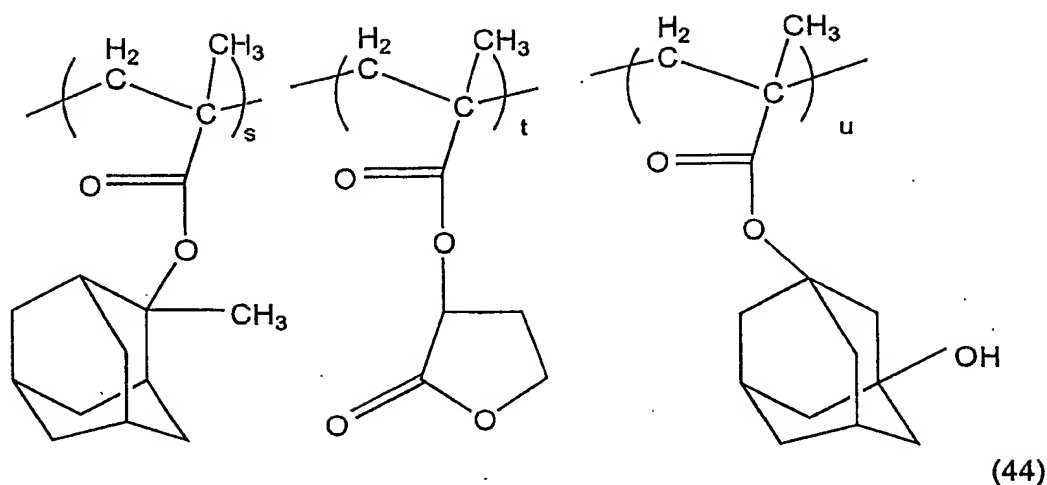
上記実施例 5 にて示したネガ型ホトレジストを用いて、保護膜を形成しなかった以外は全く同様の手段で、1 6 0 n m のラインアンドスペースが 1 : 1 と  
10 なるレジストパターンを形成したものの、走査型電子顕微鏡 ( S E M ) により観察したところ、パターンのゆがみ、膨潤等が僅かに発生していた。

なお、本発明の説明において、説明の都合上、「空気よりも屈折率が大きくレジスト膜より屈折率が小さい液体」、液状屈折率媒体、屈折率液体、浸漬液という異なる用語を用いたが、すべて同一の媒体を示すものである。

15 (実施例 6)

下記の樹脂成分、酸発生剤、および含窒素有機化合物を有機溶剤に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物を調整した。

樹脂成分としては、下記一般式 ( 4 4 ) に示した 3 種の構成単位からなるメタクリル酸エステルの共重合体 1 0 0 質量部を用いた。樹脂成分の調製に用いた各  
20 構成単位 s 、 t 、 u の比を、s = 4 0 モル%、t = 4 0 モル%、u = 2 0 モル%とした。調製した樹脂成分の質量平均分子量は 1 0 0 0 0 であった。



前記酸発生剤としては、トリ－（４－tert－ブチルフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 0.8 質量部と、（４－メチルフェニル）ジフェニル  
 5 ニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 2.0 質量部を用いた。

また、前記有機溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合溶剤 1520 質量部（質量比 6：4）とγ－ブチロラクトン 380 質量部との混合溶剤を用いた。

さらに、前記含窒素有機化合物としては、トリエタノールアミン 0.25 質量  
 10 部を用いた。

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物を用いて、レジストパターンの形成を行った。

まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品名、Shipley 社製）をスピナーを用いてシリコンウェハー上に塗布し、ホットプレート上で  
 15 15℃、60 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 82 nm の有機系反射防止膜を形成した。そして、この反射防止膜上に、前記ポジ型レジスト組成物をスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で 130℃、90 秒間プレバークし

て、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚 200 nm のレジスト膜を形成した。

該レジスト膜上に、デムナム S-20 (ダイキン工業社製) 及びサイトップ (旭硝子社製) (混合重量比 = 1 : 5) からなる混合樹脂をパーフルオロトリブチルアミンに溶解させ、樹脂濃度を 2.5 wt % とした保護膜材料を回転塗布し、90℃にて60秒間加熱し、膜厚 37 nm の保護膜を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置 NSR-S302B (ニコン社製、NA (開口数) = 0.60、2/3 輪帯照明) により、ArF エキシマレーザー (波長 193 nm) を用いて、パターン光を照射 (露光) した。そして、液浸露光処理として、該露光後のレジスト膜を設けたシリコンウェハーを回転させながら、レジスト膜上に 23℃にて純水を 2 分間滴下し続けた。この部分の工程は、実際の製造プロセスでは、完全浸漬状態にて露光する工程であるが、先の液浸露光法に対する分析に基づいて、光学系における露光自体は完全に行われることは理論的にも保証されるので、先にレジスト膜を露光しておき、浸漬液のレジスト膜への影響のみを評価できるように、露光後に屈折率液体 (浸漬液) である純水をレジスト膜に負荷させるという簡略的な構成としている。

前記純水の滴下工程の後、130℃、90秒間の条件でPEB処理し、その後、保護膜をパーフルオロ (2-ブチルテトラヒドロフラン) を用いて除去した。さらに 23℃にてアルカリ現像液で 60 秒間現像した。アルカリ現像液としては、2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして得た 130 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、このパターンプロファイルは良好なものであり、ゆらぎ等は全く観察されなかった。

また、その際の感度は 17.0 mJ/cm<sup>2</sup> で、焦点深度幅は 1.0 μm であった。さらに、130 nm のラインパターンが ±10% 内の範囲で得られる露光余裕度は 13.15% と良好であった。

(実施例 7)

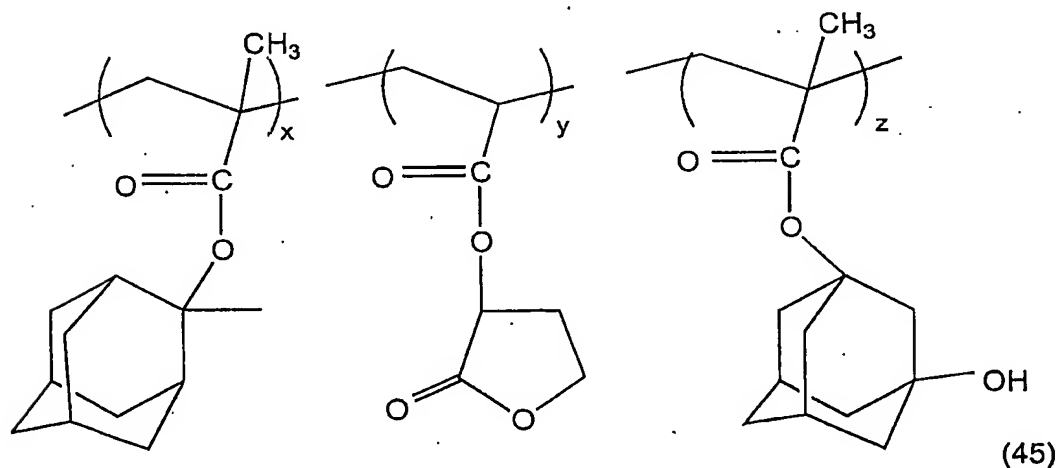
下記樹脂成分、酸発生剤、および含窒素有機化合物を有機溶剤に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物を調整した。

樹脂成分としては、前記一般式(41)と下記一般式(45)とにそれぞれ示した構成単位からなる重合体(式(41)のユニット85質量部と式(45)の  
5 ユニット15質量部)を用いた。樹脂成分の質量平均分子量は10000であった。

前記酸発生剤としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート2.4質量部を用いた。

また、前記有機溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセ  
10 テートと乳酸エチルの混合溶媒1900質量部との混合溶剤(質量比6:4)を用いた。

さらに、前記含窒素有機化合物としては、トリエタノールアミン0.27質量部を用いた。有機カルボン酸としてサリチル酸0.26質量部を用いた。



15 (x=40モル%、y=40モル%、z=20モル%である。)

上記レジスト組成物を、実施例1と同様の手順で、基板上に反射防止膜、上記調製したポジ型レジスト、保護膜を形成した(ただし、レジスト膜厚を変更し15

0 nmとし、プレバーク温度を95℃で90秒間、PEBを90℃で90秒間に変更した)。

この保護膜を形成した基板に対して、実施例2と同様の手段で浸漬露光処理を行った。

- 5     該レジスト膜を、PEB処理した後、前記実施例1と同様の条件にて保護膜を除去し、大気中のアミン濃度が約5 ppbの場所で180秒間引き置き、続いて現像処理した。

- 10     このようにして得た130 nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、このパターンプロファイルは良好なものであり、ゆらぎ (パターンの狭隘化) 等は全く観察されなかった。また、その際の感度は26.0 mJ/cm<sup>2</sup>であった。

(比較例8)

- 15     保護膜を用いなかったこと以外は、上記実施例7で調製したレジスト組成物を用いて、実施例7と同様な方法で180秒間引き置いた後、レジストパターンの形成を行った。

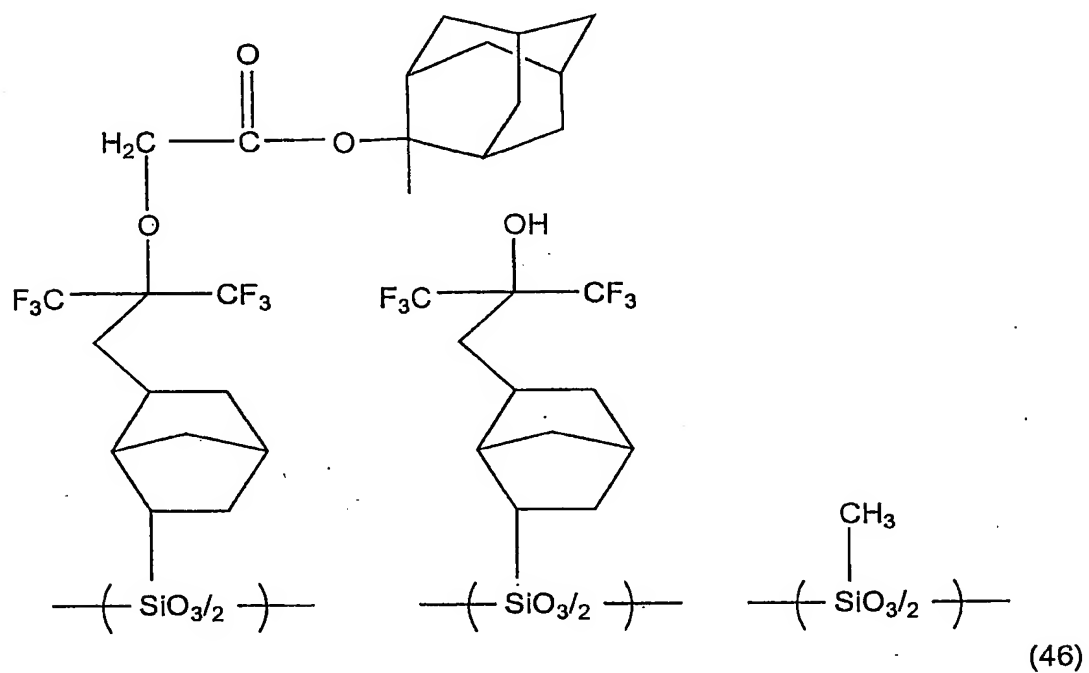
- 20     130 nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、このパターンプロファイルはT-TOP形状となった。また、その際の感度は33.0 mJ/cm<sup>2</sup>であった。これは、保護膜を用いなかったことで、大気中のアミンによりレジスト膜上の酸が失活したためである。

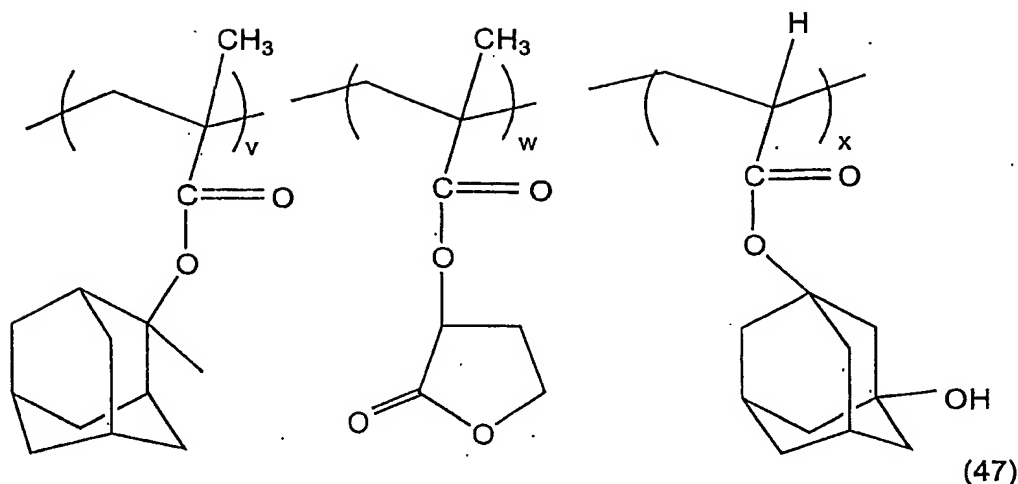
実施例7、比較例8の結果からわかるように、保護膜を用いることで、大気中のアミンに対する影響をなくすることができる。すなわち、引き置き経時安定性 (post exposure delay) が飛躍的に向上する

(実施例8)

- 25     (A) 成分として、下記化学式(46)のシルセスキオキサン樹脂85質量部と、下記化学式(47)に示した3種の構成単位からなるメタクリル酸エステル・アクリル酸エステルの共重合体15質量部との混合樹脂を用いた。前記化学

式(4.7)の共重合体の各構成単位  $v$ 、 $w$ 、 $x$  の比は、 $v = 40$  モル%、 $w = 40$  モル%、 $x = 20$  モル%であり、その質量平均分子量は10000であった。





(B) 成分としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 2.4 質量部を用いた。

5 (C) 成分としては、乳酸エチルとγ-ブチロラクトンとの混合溶媒 1900 質量部（質量比 8 : 2）との混合溶剤を用いた。

(D) 成分としては、トリエタノールアミン 0.27 質量部を用いた。

(E) 成分としてサリチル酸 0.26 質量部を用いた。

次に、有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品名、Shipley 社製）  
 10 を、スピナーを用いてシリコンウェハ上に塗布し、ホットプレート上で 215℃、60 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 82 nm の有機系反射防止膜を形成した。スピナーを用いて反射防止膜上にポジ型レジスト組成物を塗布し、ホットプレート上で 95℃、90 秒間プレバークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚 150 nm のレジスト層を形成した。次に、該レジスト  
 15 膜上に、デムナム S-10（ダイキン工業社製）およびサイトップ（旭硝子社製）（混合重量比 = 1 : 5）からなる混合樹脂をパーフルオロトリブチルアミンに溶解させ、樹脂濃度を 2.5 wt % としたフッ素系保護膜材料を回転塗布し、90℃にて 60 秒間加熱し、膜厚 37 nm の保護膜を形成した。

そして、評価試験 2 として、浸漬露光は、ニコン社作成の実験装置を用いて、プリズムと水と 193nm の 2 本の光束干渉による実験(二光束干渉実験)を行った。同様の方法は、前記文献 2(J. Vac. Sci. Technol. B(2001) 19(6), p2353-2356)にも開示されており、実験室レベルで簡易に L&S パターンが得られる方法として公知である。

実施例 8 における浸漬露光においては保護膜上面とプリズム下面との間に浸漬溶媒として、水溶媒層を形成した。

なお、露光量は、L & S パターンが安定して得られる露光量を選択した。次に、90℃で90秒間の条件でPEB処理し、保護膜をパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)を用いて除去した。その後、実施例 1 と同様に現像処理を行ったところ、65nmのライアンドスペース(1:1)が得られた。そのパターン形状は矩形性の高いものであった。

以上説明したように、本発明によれば、慣用のどのようなレジスト組成物を用いてレジスト膜を構成しても、液浸露光工程においてレジストパターンがT-トップ形状となるなどレジストパターンの表面の荒れがなく、感度が高く、レジストパターンプロファイル形状に優れ、かつ焦点深度幅や露光余裕度、引き置き経時安定性が良好である、精度の高いレジストパターンを得ることができる。従って、本発明の保護膜を用いると、液浸露光プロセスを用いたレジストパターンの形成を効果的に行うことができる。

#### 参考文献(References)

1. Journal of Vacuum Science & Technology B (ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー) (J. Vac. Sci. Technol. B) ((発行国) アメリカ)、1999年、第17巻、6号、3306-3309頁。
2. Journal of Vacuum Science & Technology B (ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー)

(J. Vac. Sci. Technol. B) ((発行国) アメリカ)、2001年、第19巻、6号、2353-2356頁.

3. Proceedings of SPIE Vol. 4691 (プロシー  
ディングスオブエスピーアイイ ((発行国) アメリカ) 2002年、第4691  
5 巻、459-465頁.

## 請 求 の 範 囲

1. レジスト膜上に設けられる、液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料であって、露光光に対して透明で、液浸露光用の液体に対して実質的な相溶性  
5 を持たず、かつ前記レジスト膜との間でミキシングを生じない特性を有することを特徴とする液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。
2. 前記液浸露光プロセスが、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達する  
10 までの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気より屈折率が大きくかつ前記  
レジスト膜よりも屈折率が小さい所定厚さの前記液浸露光用液体を介在させた状  
態で、前記レジスト膜を露光することによってレジストパターンの解像度を向上  
させる構成であることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用レジス  
ト保護膜形成用材料。
- 15 3. 前記液浸露光用液体が実質的に純水もしくは脱イオン水からなる水である  
ことを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材  
料。
4. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーが（メタ）ア  
20 クリル酸エステル単位からなるポリマーであることを特徴とする請求項1に記載  
の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。
5. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーがジカルボン  
酸の酸無水物含有構成単位を有するポリマーであることを特徴とする請求項1に  
25 記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。

6. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーがフェノール性水酸基含有構成単位を有するポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。
- 5 7. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーがシルセスキオキサン樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。
- 10 8. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーが $\alpha$ -（ヒドロキシアルキル）アクリル酸単位を有するポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。
- 15 9. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーがジカルボン酸モノエステル単位を有するポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。
10. 純水もしくは脱イオン水と実質的な相溶性を持たず、かつ前記レジスト膜との間でミキシングを生じない特性を有することを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。
- 20 11. フッ素置換ポリマーを少なくとも含有する組成物であることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。
- 25 12. 前記フッ素置換ポリマーが環式及び/又は鎖式パーフルオロアルキルポリエーテルであることを特徴とする請求項11に記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。

1 3. 前記環式及び/又は鎖式パーフルオロアルキルポリエーテルをフッ素系溶剤に溶解して組成物とされていることを特徴とする請求項 1 2 に記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。

5 1 4. 液浸露光プロセス用複合膜であって、保護膜及びレジスト膜を有し、前記保護膜が露光光に対して透明で、液浸露光用の液体に対して実質的な相溶性を持たず、かつ前記レジスト膜との間でミキシングを生じない特性を有し、かつ前記保護膜が、前記レジスト膜上に形成されていることを特徴とする液浸露光プロセス用複合膜。

10

1 5. 前記液浸露光プロセスが、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気より屈折率が大きくかつ前記レジスト膜よりも屈折率が小さい所定厚さの前記液浸露光用液体を介在させた状態で、露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる構成であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の液浸露光プロセス用複合膜。

15

1 6. 前記液浸露光用液体が実質的に純水もしくは脱イオン水からなる水であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の液浸露光プロセス用複合膜。

20

1 7. 前記保護膜が、純水もしくは脱イオン水と相溶性を持たず、かつ前記レジスト膜との間で化学的にミキシングを生じない特性を有することを特徴とする請求項 1 4 に記載の液浸露光プロセス用複合膜。

25

1 8. 前記保護膜が、フッ素置換ポリマーを少なくとも含有する組成物を被覆させたものであることを特徴とする請求項 1 4 に記載の液浸露光プロセス用複合膜。

19. 前記フッ素置換ポリマーが環式及び/又は鎖式パーフルオロアルキルポリエーテルであることを特徴とする請求項18に記載の液浸露光プロセス用複合膜。
- 5 20. 前記環式及び/又は鎖式パーフルオロアルキルポリエーテルがフッ素系溶剤に溶解して組成物とされていることを特徴とする請求項19に記載の液浸露光プロセス用複合膜。
21. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーが（メタ）  
10 アクリル酸エステル単位を有するポリマーであることを特徴とする請求項14に記載の液浸露光プロセス用複合膜。
22. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーがジカルボン酸の酸無水物含有構成単位を有するポリマーであることを特徴とする請求項1  
15 4に記載の液浸露光プロセス用複合膜。
23. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーがフェノール性水酸基含有構成単位を有するポリマーであることを特徴とする請求項14に記載の液浸露光プロセス用複合膜。
- 20 24. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーがシルセスキオキサン樹脂であることを特徴とする請求項14に記載の液浸露光プロセス用複合膜。
- 25 25. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーが $\alpha$ -（ヒドロキシアルキル）アクリル酸単位を有するポリマーであることを特徴とする請求項14に記載の液浸露光プロセス用複合膜。

26. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーがジカルボン酸モノエステル単位を有するポリマーであることを特徴とする請求項14に記載の液浸露光プロセス用複合膜。

5

27. 液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、  
基板上にフォトリソ膜を形成し、

前記レジスト膜の上に、露光光に透明で、液浸露光用の液体に対して実質的な相溶性を持たず、かつ前記レジスト膜との間でミキシングを生じない特性を有する保護膜を形成し、

10

前記レジスト膜と前記保護膜とが積層された前記基板の少なくとも前記保護膜上に直接所定厚みの前記液浸露光用液体を配置し、

前記液浸露光用液体および前記保護膜を介して前記レジスト膜に選択的に光を照射し、必要に応じて加熱処理を行い、

15

前記照射後のレジスト膜から前記保護膜を除去し、

前記保護膜を除去したレジスト膜を現像し、レジストパターンを得ることを含むレジストパターン形成方法。

20

28. 前記液浸露光プロセスが、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気より屈折率が大きくかつ前記レジスト膜よりも屈折率が小さい所定厚さの前記液浸露光用液体を介在させた状態で、前記レジスト膜を露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる構成であることを特徴とする請求項27に記載のレジストパターン形成方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/11, G03F7/039, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/11, G03F7/039, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-352697 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 24 December, 1999 (24.12.99), Full text & US 6136505 A	11-13, 18-20, 27, 28
Y	JP 8-76382 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 22 March, 1996 (22.03.96), Claim 1: Par. Nos. [0047], [0051]; Fig. 1 (Family: none)	11, 18, 27, 28
Y	JP 7-253674 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 03 October, 1995 (03.10.95), Claims 1 to 5; Par. No. [0042] & US 5728502 A	11, 18, 27, 28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 April, 2004 (30.04.04)

Date of mailing of the international search report  
20 July, 2004 (20.07.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001956

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 62-65326 A (Hitachi, Ltd.), 24 March, 1987 (24.03.87), Full text (Family: none)	11-13, 18-20, 27, 28
Y	JP 10-303114 A (Nikon Corp.), 13 November, 1998 (13.11.98), Full text (Family: none)	11-13, 18-20, 27, 28
Y	WO 99/49504 A (Nikon Corp.), 30 September, 1999 (30.09.99), Full text & AU 2747999 A	11-13, 18-20, 27, 28

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001956

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.: 1-10, 14-17, 21-26  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
Although characterized by a protection film forming material itself, or by a composite film itself formed by layering protection films, only preferable characteristics relating to a protection film and depending on a constituting requirement other than (continued to extra sheet)
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001956

Continuation of Box No.II-2 of continuation of first sheet(2)

a protection film are described and the constitution of a protection film is unclear. Therefore, no meaningful international search can be carried out.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/11, G03F7/039, H01L21/027

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/11, G03F7/039, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 11-352697 A (東京応化工業株式会社) 199 9. 12. 24, 全文& US 6136505 A	11-13, 18-20, 27, 28.
Y	J P 8-76382 A (沖電気工業株式会社) 1996. 0 3. 22, 請求項1, [0047], [0051], 図1 (ファミリーなし)	11, 18, 27, 28
Y	J P. 7-253674 A (信越化学工業株式会社) 1995. 10. 03, 請求項1-5, [0042]& US 5728502 A	11, 18, 27, 28

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 04. 2004

国際調査報告の発送日

20. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

2H

9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 6 2 - 6 5 3 2 6 A (株式会社日立製作所) 1 9 8 7 . 0 3 . 2 4 , 全文 (ファミリーなし)	11-13, 18-20, 27, 28
Y	J P 1 0 - 3 0 3 1 1 4 A (株式会社ニコン) 1 9 9 8 . 1 1 . 1 3 , 全文 (ファミリーなし)	11-13, 18-20, 27, 28
Y	WO 9 9 / 4 9 5 0 4 A (株式会社ニコン) 1 9 9 9 . 0 9 . 3 0 , 全文 & AU 2 7 4 7 9 9 9 A	11-13, 18-20, 27, 28

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☒ 請求の範囲 1-10, 14-17, 21-26 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、  
保護膜形成材料そのもの、または、保護膜を積層した複合膜そのものに特徴を有するにも関わらず、保護膜に関し、保護膜以外の構成要件に依存する好ましい特性を記載しただけであつて、保護膜の構成が不明である。そのため有意義な国際調査をすることができない。
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であつてPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従つて記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあつた。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**